ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΝΟΜΩΝ ΚΑΙ ΜΟΡΦΩΝ ΡΑΔΙΟΪΣΟΤΟΠΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Κ. ΕΥΑΓΓΕΛΙΟΥ
Χημικός

ΑΘΗΝΑ 2009

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΝΟΜΩΝ ΚΑΙ ΜΟΡΦΩΝ ΡΑΔΙΟΪΣΟΤΟΠΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Κ. ΕΥΑΓΓΕΛΙΟΥ
Χημικός

ΑΘΗΝΑ 2009

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΜΙΧΑΗΛ Ι. ΣΚΟΥΛΛΟΣ	**ΕΛΕΝΗ Γ. ΦΛΩΡΟΥ**	**ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ Ι. ΔΑΣΕΝΑΚΗΣ**
Καθηγητής Τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ (επιβλέπων)	**Διευθύντρια Ερευνών ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"**	**Αναπληρωτής καθηγητής Τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ**

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μ. Σκούλλος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ

Ε. Φλώρου, Διευθύντρια Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Ε. Δασενάκης, Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ

Ε. Γαζής, Καθηγητής Σχολής Εφαρμ. Μαθηματικών & Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ

Α. Κλούβας, Καθηγητής Σχολής Ηλεκτρ. Μηχανικών και Μηχ. Υπολογιστών ΑΠΘ

Μ. Αναγνωστάκης, Επικ. Καθηγητής Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ

Π. Κρητίδης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"

ΑΘΗΝΑ 2009

Αφιερώνεται στα ξαδέρφια μου Έφη και Γιάννη, που χάθηκαν στο αεροπορικό δυστύχημα του Γραμματικού την 14η Αυγούστου του 2005

"…δούλεψε όσο σκληρά μπορείς και όσο περισσότερο θέλεις σε ο,τι σου αρέσει να κάνεις πιο πολύ. Προσπάθησε να μην αφήσεις τους άλλους βαθμούς να πέσουν στο μηδέν, αν μπορείς. Να μη σκέφτεσαι τι θέλεις να γίνεις, αλλα τι θέλεις να κάνεις…"

R. P. Feynman

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος του Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας - Ακτινοπροστασίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας των Φυσικών Επιστημών “Δημόκριτος” υπό την επίβλεψη της Διευθύντριας Ερευνών Δρ. Ελένης Φλώρου. Με ευθύνη και υλική υποστήριξη του Εργαστηρίου Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος πραγματοποιήθηκαν οι 4 δειγματοληψίες στην θαλάσσια περιοχή του Σαρωνικού Κόλπου και Κόλπου Ελευσίνας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ελένη Φλώρου για την καθοδήγηση, τις επιστημονικές συμβουλές και την ηθική συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της εργασίας. Νιώθω πραγματικά προνομιούχος που εργάστηκα σε ένα εργαστήριο, όπου κυριαρχεί υψηλό επίπεδο στην έρευνα, ξεχωριστό κλίμα, οικογενειακή ατμόσφαιρα και πνεύμα αλληλοβοήθειας και συνεργασίας.

Ευχαριστώ, επίσης, τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Μιχαήλ Σκούλλο για τις πολύτιμες υποδείξεις του σε θέματα χημείας περιβάλλοντος και ωκεανογραφίας, καθώς και για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε κατα τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διατριβής. Κάθε συζήτηση μαζί του ήταν απολαυστική και άκρως εκπαιδευτική.

Ευχαριστώ τον Αν. Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Δασενάκη (μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής), ο οποίος ήταν πάντοτε παρόν όταν του ζητήθηκε βοήθεια.

Επιθυμώ επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής (τον Διευθυντή Ερευνών ΕΚΕΦΕ “Δ” κ. Παναγιώτη Κριτίδη, τον Καθηγητή της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ κ. Ευάγγελο Γαζή, τον Επικ. Καθηγητή της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Μάριο Αναγνωστάκη και τον Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του ΑΠΘ κ. Αλέκο Κλούβα) για τις εύστοχες παρατηρήσεις και τις χρήσιμες υποδείξεις τους.

Ευχαριστώ τον Δρ. Σωτήρη Καραβόλτσο επιστημονικό συνεργάτη του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Χημείας του ΕΚΠΑ για τις αναλύσεις TOC και τη χρήσιμη συζήτηση που είχαμε σε επιστημονικά και μη θέματα, καθώς και το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Τσιμέντου για τις στοιχειακές αναλύσεις.

Ευχαριστώ την κ. Χρυσούλα Ψωμιάδου για τη εξαιρετική συνεργασία και τη μεγάλη βοήθεια που μου παρείχε σε θέματα γ- φασματομετρίας, καθώς και στη μεταφορά του βαρέως δειγματοληπτικού εξοπλισμού, που χρησιμοποιήθηκε στις δειγματοληψίες.

Θα ήταν παράληψη μου να μην ευχαριστήσω τις κ. Αδαμαντία Ζαφειροπούλου και κ. Χριστίνα Χαλούλου και τον κ. Σταύρο Μιχαλέα για την ποικιλότροπη βοήθεια που μου προσέφεραν σε όλους τους τομείς και το ευχάριστο κλίμα που δημιουργούσαν στο εργαστήριο.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους Δρ. Αγγελική Καρανάσιου, Στέργιο Βράτολη και τον Ερευνητή Α' Κωνσταντίνο Ελευθεριάδη για τις πραγματικά όμορφες στιγμές που περάσαμε όλα αυτά τα χρόνια και για τις πολύωρες συζητήσεις σε επιστημονικά και μη θέματα. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τα νεότερα μέλη του εργαστηρίου μας, Βασιλική Βασιλάτου, Λίντα Ρόντο και τις υποψήφιες Δρ. Μαρία Γκίνη και Κατερίνα Μαρούδη προτρέποντας τις να συνεχίσουν. Η εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής αποτελεί το σημαντικότερο κομμάτι του νέου επιστήμονα, μια εμπειρία γεμάτη έντονα και πολλές φορές αντιφατικά συναισθήματα, με πολλές προκλήσεις, οι οποίες διατηρούν το μυαλό «ενεργοποιημένο», οξύνουν την κριτική ικανότητα και καλλιεργούν τις ερευνητικές ανησυχίες.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου στο Ινστιτούτο Πυρηνικής Τεχνολογίας - Ακτινοπροστασίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας των Φυσικών Επιστημών "Δημόκριτος" για τη χορήγηση 4ετούς υποτροφίας για την εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής, οικονομικής βοήθεια την οποία προσωπικά θεωρώ πολύ σημαντική.

Ξεχωριστές ευχαριστίες χρωστάω στον Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Energy Agency / Marine Environmental Laboratories) και ειδικά στην Dr. Iolanda Osvath για το δανεισμό κάποιων από τους δειγματολήπτες που χρησιμοποιήθηκαν (loan of two in situ McLane pumping systems).

Νιώθω ότι χρωστάω ιδιαίτερες ευχαριστίες στο πλήρωμα των σκαφών που χρησιμοποιήθηκαν για τις δειγματοληψίες, Αγ. Νεκτάριος και Αγ. Ευθύμιος της εταιρείας "Psomakara Divers" του Κώστα Ψωματάκη και συγκεκριμένα στον καπετάνιο Παναγιώτη Κατσάκο και το βοηθό Παύλο Μαραντίδη. Είχαν πραγματικά κάθε λύση σε κάθε πρόβλημα, που παρουσιάστηκε κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών.

Συνηθίζεται στο τέλος να ευχαριστούμε τα άτομα, τα οποία σημαίνουν τα περισσότερα για εμάς. Ένα από αυτά είναι ο πατέρας μου Κώστας, ο οποίος από τη φοίτηση μου στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων μέχρι και σήμερα στέκεται αρωγός σε όλα όσα κάνω λέγοντας μου απλά: «...αν είναι για σπουδές, προχώρα, εγώ είμαι εδώ...» και χωρίς να ζητά ποτέ ανταπόδοση. Μέσα από αυτές τις γραμμές θέλω να του πω το πιο μεγάλο ευχαριστώ. Ένα άλλο πρόσωπο είναι η αδερφή μου Τερέζα, η οποία όλα αυτά τα χρόνια στέκεται δίπλα μου ηθικά δημιουργώντας ένα πολύ θερμό και χαρούμενο κλίμα στις σχέσεις μας. Τέλος, η Ελίζα μου, η οποία είναι πάντα παρούσα, με ενθαρρύνει σε ο,τι κι αν κάνω και «σβήνει» με το χαμόγελο της κάθε μου άγχος και ανησυχία.

Νικόλαος Κ. Ευαγγελίου

Οκτώβριος 2009

ΟΡΟΛΟΓΙΑ – ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

1 AMU	Atomic Mass Unit: Το 1/12 της μάζας του ατόμου του ^{12}C
1 eV	Electron-Volt: 1.602 x 10^{-19} J
Annihilation	Εξαϋλωση, π.χ. η αντίδραση ύλης - αντιύλης που οδηγεί στην εξαφάνιση μάζας και παραγωγή ισοδύναμης ενέργειας
Background Radioactivity	Ακτινοβολία υποβάθρου
cps	Counts Per Second: Κρούσεις ανά δευτερόλεπτο
C-spanner	Εξάρτημα για σφράγιση και απελευθέρωση του σωλήνα πίεσης της αντλίας
EBq	Exa-Becquerel: 10^{18} Bq
Fallout	Ραδιενεργός επίπτωση
Hp Ge Detector	High Purity Germanium Detector: Ανιχνευτής υπερκαθαρού Γερμανίου
Impregnation	Διαδικασία κατα την οποία αποτίθεται το άλας και παγιδεύεται στα φίλτρα
LCD	Liquid Crystal Display: Οθόνη υγρών κρυστάλλων
LD_{50}	semi-Lethal Dose: Θανατηφόρος δόση που προκαλεί το θάνατο του 50% των εκτεθειμένων πειραματοζώων
o-ring	Καπάκι αεροστεγούς απομόνωσης του σωλήνα πίεσης της αντλίας
Scavenger	Εμποτισμένο φίλτρο που λειτουργεί ως παγίδα για την κατακράτηση του ^{137}Cs
1 esu	Electro-Static Unit: 3.336 x 10^{-10} Cb
1 inch	Αγγλική μονάδα μέτρησης του μήκους ίση με 2.54 cm
White Cup	Είδος κυαθίου μέτρησης για γ- φασματομετρία
CDTA	1,2 διάμινο κυκλοέξανο τετραοξικό οξύ
DTPA	Διαιθύλενο τριάμινο πενταοξικό οξύ
EDTA	Αιθύλενο διάμινο τετραοξικό οξύ
EGTA	Αιθύλενο γλύκολο-δις-(αμινοαιθυλαίθερ) τετραοξικό οξύ
HEDTA	N-(2-υδροξυαίθυλ) αιθύλενο διάμινο-N,N,N-τριοξικό οξύ
NTA	Τρικαρβοξυμεθυλαμίνη
DMS	Διμεθυλοσουλφίδιο
DBT	Διβουτυλτίν
PAHs	Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες
PCBs	Πολυχλωριωμένα διφαινύλια
DDT	Δίχλωρο διφαίνυλο τριχλωροαιθάνιο

PTh-234	Σωματιδιακό θόριο-234
DTh-234	Διαλυτό θόριο-234
TTh-234	Συνολικό (διαλυτό και σωματιδιακό) θόριο-234
P_{Th}	Ροή σωματιδιακού θορίου-234
J_{Th}	Ρυθμός προσρόφησης διαλυτού θορίου-234
T_p	Χρόνος παραμονής σωματιδιακού θορίου-234
T_d	Χρόνος παραμονής διαλυτού θορίου-234
Ροή POC	Ροή σωματιδιακού οργανικού άνθρακα
Nm	Ναυτικό μίλι = 1852 m

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ – ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Αντικείμενο της διατριβής είναι η μελέτη της οριζόντιας διασποράς και της κατακόρυφης κατανομής των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th και ^{238}U σε διάφορα βάθη της υδάτινης στήλης σε σχέση με τις μορφές (σωματιδιακή και διαλυτή), που κάθε ραδιονουκλίδιο βρίσκεται στο θαλάσσιο περιβάλλον, ανάλογα με την πηγή προέλευσης του και την αρχική του διασπορά. Επίσης, μελετάται η οριζόντια διασπορά και η κατακόρυφη κατανομή του σωματιδιακού (Particulate Organic Carbon, POC) και διαλυτού οργανικού άνθρακα (Dissolved Organic Carbon, DOC), με σκοπό την εξακρίβωση της ραδιολογικής επιβάρυνσης της περιοχής μελέτης συγκριτικά με τη συμβατική ρύπανση, καθώς και ο ρόλος των ραδιονουκλιδίων - ιχνοστοιχείων στις βιογεωχημικές περιβαλλοντικές πορείες. Επιχειρείται, επίσης, η κινητική μελέτη των σωματιδίων στα οποία προσροφάται το ^{234}Th και ο οργανικός άνθρακα μέσω του υπολογισμού των ροών καταβύθισης τους από την υδάτινη στήλη στα ιζήματα και των αντίστοιχων χρόνων παραμονής με τη χρήση μονοδιάστατου μοντέλου, το οποίο βασίζεται στην απόκλιση από την ισορροπία μεταξύ ενός μακρόβιου μητρικού ραδιονουκλιδίου (^{238}U, $t_{½} = 4.47 \times 10^{9}$ y) και του βραχύβιου θυγατρικού του (^{234}Th, $t_{½} = 24.1$ d). Το ίδιο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού των φυσικοχημικών ρυθμών προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th πάνω στα βυθιζόμενα σωματίδια και των χρόνων παραμονής του διαλυτού ^{234}Th στην υδάτινη στήλη πριν την προσρόφηση. Πρόσθετος στόχος της διατριβής είναι η προσαρμογή και επέκταση της μεθόδου της «επί τόπου» προσυγκέντρωσης με τη χρήση αντλίας δειγματοληψίας μεγάλου όγκου στον προσδιορισμό φυσικών ραδιονουκλιδίων (ραδιενεργή σειρά U) και στον προσδιορισμό συμβατικών ρύπων (σωματιδιακού – οργανικού άνθρακα).Τέλος, μελετάται η χρήση της υπέρβασης του συνολικού ^{234}Th έναντι του ^{238}U, ως ένδειξη της επαναιώρησης των ιζημάτων.

ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

- Μελέτη της οριζόντιας διασποράς των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs και ^{234}Th και του οργανικού C στη θαλάσσια περιοχή του Σαρωνικού Κόλπου και Κόλπου Ελευσίνας, περιοχών που δέχονται έντονες επιδράσεις από το αστικό περιβάλλον, τις βιομηχανικές δραστηριότητες και το φυσικό περιβάλλοντα χώρο, σε σχέση με τις περιβαλλοντικές παραμέτρους του φυσικού οικοσυστήματος.
- Μελέτη κατακόρυφων κατανομών (profiles) ^{137}Cs, ^{234}Th και του οργανικού C στη σωματιδιακή (κλάσματα μεγέθους > 0.6 μm) και στη διαλυτή φάση (κλάσμα μεγέθους < 0.6 μm).

- Στατιστική επεξεργασία με σκοπό την παραμετροποίηση της συσχέτισης των κατανομών των ραδιονουκλιδίων (^{137}Cs και ^{234}Th) και των συμβατικών ρύπων (POC και DOC).
- Μελέτη της εποχιακής συμπεριφοράς ραδιονουκλιδίων και ρύπων σε σχέση με τους παράγοντες επίδρασης.
- Σύνδεση των κατακόρυφων κατανομών με τις φυσικοχημικές παραμέτρους (pH, αλατότητα, θερμοκρασία, πυκνότητα) ως προς τα ωκεανογραφικά χαρακτηριστικά της περιοχής μελέτης.
- Μελέτη των περιβαλλοντικών πορειών του σωματιδιακού και του διαλυτού κλάσματος ραδιονουκλιδίων και ρύπων στο επιλεγμένο οικοσύστημα (μελέτη προσαρμογής σε υπολογιστικά μοντέλα).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΙΣ ΙΟΝΤΙΖΟΥΣΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΕΣ 20

1.1 ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΑ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΥΛΗ . 20

1.1.1 Ατομικά είδη και συμπεριφορά 20

1.1.2 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας – ύλης. Ιοντίζουσες & μη ιοντίζουσες ακτινοβολίες 22

1.1.3 Χρόνος υποδιπλασιασμού – Μέσος χρόνος ζωής 24

1.2 ΤΡΟΠΟΙ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΥ ΔΙΑΣΠΑΣΕΩΣ 25

1.2.1 α- Διάσπαση 25

1.2.2 β- Διάσπαση 26

1.2.3 γ- Διάσπαση 28

1.2.4 Άλλα είδη ραδιενεργών διασπάσεων 29

1.3 ΜΟΝΑΔΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ 30

2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΘΟΡΙΟΥ 33

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 33

2.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΘΟΡΙΟΥ 33

2.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΘΟΡΙΟΥ 35

2.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΘΟΡΙΟΥ 38

2.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΟΡΙΟΥ 39

2.5.1 Το θόριο στην πυρηνική τεχνολογία 39

2.5.2 Το θόριο στην κατάλυση 40

2.5.3 Χρήσεις στην ιατρική 41

2.5.4 Μανδύες αερίων 41

2.5.5 Ηλεκτρονικές λυχνίες 41

2.5.6 Κράματα 42

2.6 ΤΟ Th ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ 42

2.6.1 Συμπλοκοποίηση με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες 42

2.6.2 Οξειδωτικές βαθμίδες 45

2.6.3 Διαλυτότητα και υδρόλυση 45

2.6.4 Προσρόφηση 46

3 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ 48

3.1 ΤΟ ΚΑΙΣΙΟ ΩΣ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ 48

3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ 50

3.3 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ^{137}Cs ΚΑΙ ΤΗ ΡΑΔΙΟΛΟΓΙΚΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ 51

3.4 ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ^{137}Cs 52
3.5 ΠΗΓΕΣ ^{137}Cs ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 53
3.5.1 Δοκιμές πυρηνικών όπλων 55
3.5.2 Ελεγχόμενη απόρριψη υγρών αποβλήτων από πυρηνικούς αντιδραστήρες και μονάδες επεξεργασίας πυρηνικών καυσίμων 57
3.5.3 Εκπομπές από ατυχήματα 59
3.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΤΥΧΗΜΑΤΟΣ ΤΟΥ CHERNOBYL ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΘΑΛΑΣΣΑ 60
3.6.1 Γενικά ωκεανογραφικά χαρακτηριστικά της Μεσογείου θαλάσσης 61
3.6.2 Διασπορά του ^{137}Cs στη Μαύρη Θάλασσα - Ουκρανία 62
3.6.3 Διασπορά του ^{137}Cs στη Μαύρη Θάλασσα - Ρουμανία 63
3.6.4 Διασπορά του ^{137}Cs στο Κυπριακό Πέλαγος 63
3.6.5 Διασπορά του ^{137}Cs στη Θάλασσα της Λεβαντίνης 64
3.6.6 Διασπορά του ^{137}Cs στο Αιγαίο πέλαγος 64
3.6.7 Διασπορά του ^{137}Cs στην Αδριατική Θάλασσα και στο Ιόνιο Πέλαγος 65
3.6.8 Πρόσφατες μετρήσεις ^{137}Cs στο Βορειοανατολικό Αιγαίο Πέλαγος 66
3.6.9 Πρόσφατες μετρήσεις ^{137}Cs στον Κορινθιακό και Πατραϊκό Κόλπο 67
3.7 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ^{137}Cs ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ 68
4 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 71
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 71
4.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ – ΟΡΙΖΟΝΤΙΑΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ^{137}Cs ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 71
4.2.1 Ραδιενεργός επίπτωση (fallout) 71
4.2.2 Επίδραση κλιματολογικών συνθηκών 72
4.2.3 Διακίνηση μέσω ποταμών (απορροές) 72
4.3 ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 73
4.3.1 Υδροδυναμική μεταφορά 74
4.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά ραδιονουκλιδίων 74
4.3.3 Κατανομή των ραδιονουκλιδίων της ραδιενεργού επίπτωσης στους ωκεανούς 75
4.4 ΣΤΡΩΜΑΤΩΣΗ 77
4.5 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΔΑΤΙΝΗ ΣΤΗΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ 77
4.6 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ 78
4.7 ΕΠΑΝΑΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΝΗ ΣΤΗΛΗ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΔΕΣΜΕΥΜΕΝΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ 80

5 Ο ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ 82
5.1 ΦΥΣΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ 82
5.2 ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 82
5.3 Ο ΠΑΓΚΟΣΜΙΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ 84
5.4 ΣΗΜΑΣΙΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ 87
5.5 ΔΙΑΛΥΤΟΣ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ 88
5.5.1 Διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC) 88
5.5.2 Σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (POC) 89
5.6 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ (PRIMARY PRODUCTION) 90
5.7 ΧΕΡΣΑΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ 91
5.8 ΩΚΕΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ 92
6 ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ 96
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 96
6.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ 97
6.3 ΣΚΕΥΗ 98
6.4 ΟΡΓΑΝΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ 99
6.5 ΟΡΓΑΝΑ ΠΕΔΙΟΥ 101
6.6 ΜΕΘΟΔΟΙ 106
6.6.1 Προσδιορισμός των ραδιονουκλιδίων ^{234}Th και ^{137}Cs με προσυγκέντρωση του δείγματος στο πεδίο (in situ) 106
6.6.2 Φασματομετρία γάμμα 111
6.6.3 Προσδιορισμός σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) 121
6.6.4 Ανάλυση διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) 122
7 ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ (ΣΑΡΩΝΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ – ΚΟΛΠΟΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ 125
7.1 ΣΑΡΩΝΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ 125
7.1.1 Μορφολογία και βαθυμετρία 125
7.1.2 Υδρολογία και υδάτινη κυκλοφορία 126
7.1.3 Στρωμάτωση 127
7.1.4 Πηγές ρύπανσης της περιοχής 130
7.2 ΚΟΛΠΟΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ 130
7.2.1 Μορφολογία και βαθυμετρία 130
7.2.2 Υδρολογία, υδάτινη κυκλοφορία και στρωμάτωση 131
7.2.3 Πηγές ρύπανσης 132
7.3 ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ 132

8 ΤΟ ^{234}Th ΩΣ ΦΥΣΙΚΟΣ ΙΧΝΗΘΕΤΗΣ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗΣ ΡΟΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΝΗ ΣΤΗΛΗ. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ^{234}Th – ^{238}U 138

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 138

8.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ ^{238}U 140

8.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΧΡΟΝΩΝ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΘΟΡΙΟΥ– ΡΥΘΜΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ^{234}Th ΣΕ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΑ ΒΑΘΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ «ΕΝΟΣ ΚΙΒΩΤΙΟΥ» (ONE – BOX MODEL) 142

8.4 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΔΟΧΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ «ΕΝΟΣ ΚΙΒΩΤΙΟΥ» (ONE – BOX MODEL) 146

8.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΡΟΗΣ ΤΟΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ 147

8.6 Ο ΛΟΓΟΣ POC/PTh 148

8.7 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΛΟΓΟ POC/PTh ΣΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ 149

8.7.1 POC/PTh συναρτήσει του μεγέθους σωματιδίων 150

8.7.2 POC/PTh συναρτήσει του βάθους 151

8.7.3 Τοπικές διακυμάνσεις του λόγου POC/PTh 152

8.7.4 Εποχιακές αλλαγές του λόγου POC/PTh 153

8.7.5 Παραδοσιακές μέθοδοι συλλογής δειγμάτων σε σχέση με το λόγο POC/PTh 154

8.8 ΕΥΤΡΟΦΙΚΕΣ – ΟΛΙΓΟΤΡΟΦΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ 156

8.9 ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΙΜΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΘΑΛΑΣΣΑ 157

9 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 161

9.1 ΧΕΙΜΩΝΑΣ 2007 (4, 5, 6/01/2007) 161

9.1.1 Φυσικοχημικές παράμετροι, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (DOC, POC) το χειμώνα 2007 161

9.1.2 Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th, του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U και συντελεστές διασποράς ^{234}Th το χειμώνα 2007 166

9.1.3 Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (τ_p, τ_d), λόγοι POC/PTh και ροές του οργανικού άνθρακα το χειμώνα 2007 169

9.1.4 Συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) το χειμώνα 2007 173

9.1.5 Συσχέτιση μεταξύ διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το χειμώνα 2007 175

9.1.6 Συσχέτιση μεταξύ ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το χειμώνα 2007 176
9.1.7 Συμπεράσματα από τη δειγματοληψία του χειμώνα 2007 177
9.2 ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ 2008 (28, 29/07/2008 & 25, 26/08/2008) 178
9.2.1 Φυσικοχημικές παράμετροι, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (DOC, POC) το καλοκαίρι 2008 178
9.2.2 *Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th, του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U και συντελεστές διασποράς ^{234}Th το καλοκαίρι 2008* 185
9.2.3 Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (τ_p, τ_d), λόγοι POC/PTh και ροές του οργανικού άνθρακα το καλοκαίρι 2008 190
9.2.4 Συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) το καλοκαίρι 2008 199
9.2.5 Συσχέτιση μεταξύ διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το καλοκαίρι 2008 200
9.2.6 Συσχέτιση μεταξύ ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το καλοκαίρι 2008 201
9.2.7 Συμπεράσματα από τη δειγματοληψία του καλοκαιριού 2008 202
9.3 ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ 2008 (23, 29/10/2008 ΚΑΙ 3, 5/11/2008) 204
9.3.1 Φυσικοχημικές παράμετροι, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (DOC, POC) το φθινόπωρο 2008 204
9.3.2 Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th, του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U και συντελεστές διασποράς ^{234}Th το καλοκαίρι 2008 210
9.3.3 Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (τ_p, τ_d), λόγοι POC/PTh και ροές του οργανικού άνθρακα το φθινόπωρο 2008 215
9.3.4 Συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) το φθινόπωρο 2008 224
9.3.5 *Συσχέτιση μεταξύ διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το φθινόπωρο 2008* 226
9.3.6 Συσχέτιση μεταξύ ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το φθινόπωρο 2008 226
9.3.7 Συμπεράσματα από τη δειγματοληψία του φθινοπώρου 2008 227
9.4 ΧΕΙΜΩΝΑΣ 2009 (21, 29/01/2009 ΚΑΙ 3, 4/02/2009) 229

9.4.1 Φυσικοχημικές παράμετροι, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (DOC, POC) το χειμώνα 2009 229
9.4.2 Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th, του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U και συντελεστές διασποράς ^{234}Th το χειμώνα 2009..... 236
9.4.3 Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (τ_p, τ_d), λόγοι POC/PTh και ροές του οργανικού άνθρακα το χειμώνα 2009..... 241
9.4.4 Συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) το φθινόπωρο 2008 250
9.4.5 Συσχέτιση μεταξύ διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το φθινόπωρο 2008..... 251
9.4.6 Συσχέτιση συγκεντρώσεων διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το φθινόπωρο 2008 252
9.4.7 Συμπεράσματα από τη δειγματοληψία του χειμώνα 2009 252
9.5 ΣΥΝΟΛΙΚΕΣ ΡΟΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ^{234}Th (P_{Th}), ΡΥΘΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ^{234}Th (J_{Th}), ΧΡΟΝΟΙ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (τ_p, τ_d) ΚΑΙ ΡΟΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ ΥΔΑΤΙΝΗΣ ΣΤΗΛΗΣ – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 254
9.6 ΕΠΟΧΙΑΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ 258
9.6.1 Ολική αιωρούμενη ύλη (TSM) 258
9.6.2 Οργανικός άνθρακας (POC και DOC) 259
9.6.3 Καίσιο – 137 (^{137}Cs) 262
9.6.4 Θόριο – 234 (^{234}Th) 264
9.6.5 Εποχιακή τάση των ρυθμών προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) στα βυθιζόμενα σωματίδια..... 267
9.6.6 Εποχιακή τάση των ροών καταβύθισης του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) 268
9.6.7 Εποχιακή τάση των χρόνων παραμονής διαλυτού και σωματιδιακού ^{234}Th ... 269
9.6.8 Εποχιακή τάση της ροής του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα 270
10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ..... 273
10.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΑΣ 273
10.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ..... 278
11 ΠΕΡΙΛΗΨΗ 279
12 SUMMARY..... 285
13 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 290

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΖΟΥΣΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΕΣ



1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΙΣ ΙΟΝΤΙΖΟΥΣΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΕΣ

1.1 ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΑ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΥΛΗ

Η παραγωγή ενέργειας κατά τις πυρηνικές διεργασίες διαφέρει από τις άλλες πηγές ενέργειας στο ότι βασίζεται στην έμφυτη αστάθεια του πυρήνα συγκεκριμένων βαρέων στοιχείων, ο οποίος έχει την τάση να διασπάται. Είναι το αντίθετο της πρωτογενούς πηγής ενέργειας, του ηλίου, στον οποίο η ενέργεια παράγεται από την σύντηξη του πυρήνα των ελαφρών ατόμων. Η ενέργεια, η οποία παράγεται σε ένα πυρηνικό αντιδραστήρα, αντλείται από τη δεσμευμένη ενέργεια στον πυρήνα των βαρέων στοιχείων. Μέρος της ενέργειας αυτής μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια των πυρηνικών θραυσμάτων. Αυτό γίνεται έκδηλο τελικά με την παραγωγή θερμότητας. Η θερμότητα αναπτύσσεται εξαιτίας των αποτελεσματικών συγκρούσεων των θραυσμάτων με άλλα άτομα. Ασταθή άτομα παράγουν ενέργεια με διάφορους τρόπους, για τους οποίους χρησιμοποιείται ο όρος ακτινοβολία. Οι ακτινοβολίες αλληλεπιδρούν με την ύλη με διάφορους τρόπους παράγοντας πλήθος φαινομένων. Αυτά τα φαινόμενα είναι εκείνα, τα οποία καθιστούν επικίνδυνη την παραγωγή ενέργειας από τα πυρηνικά. Αλλά για να γίνουν κατανοητοί οι λόγοι είναι απαραίτητο να κατανοηθεί η φύση των πυρήνων των ατόμων[1].

1.1.1 Ατομικά είδη και συμπεριφορά

Καταρχήν η ύλη στοιχειοθετείται από άτομα. Κάθε άτομο αποτελείται από ένα πυρήνα, ο οποίος περιέχει όλη τη μάζα του κι έχει διάμετρο περίπου 10^{-12} cm και περιβάλλεται από ηλεκτρόνια. Συμπεριλαμβανομένων των τροχιακών ηλεκτρονίων, το άτομο έχει διάμετρο περίπου 10^{-8} cm. Υπάρχουν δυο κύρια πυρηνικά σωματίδια (νουκλεόνια), τα θετικά φορτισμένα πρωτόνια και τα ουδέτερα νετρόνια, τα οποία έχουν παραπλήσια μάζα. Ο αριθμός των πρωτονίων του πυρήνα (Z) είναι χαρακτηριστικός για το κάθε στοιχείο, ωστόσο, κάθε άτομο ενός στοιχείου μπορεί να έχει διαφορετικό αριθμό νετρονίων (N) στον πυρήνα του. Η παρουσία των νετρονίων είναι εκείνη, η οποία παρέχει τη συνεκτική δύναμη που συγκρατεί τον πυρήνα. Στην αντίθετη περίπτωση θα γινόταν αυθόρμητη σχάση, εξαιτίας των απωστικών ηλεκτρικών δυνάμεων των ομώνυμα φορτισμένων σωματιδίων. Αυτή η συνεκτική δύναμη, η πυρηνική δύναμη, δρα σε μια εξαιρετικά μικρή απόσταση, της τάξης των 2 – 3 x 10^{-13} cm. Εξαιτίας της δράσης της πυρηνικής δύναμης

σε τόσο μικρή απόσταση σε σχέση με την ηλεκτρική δύναμη, είναι λογικό ότι τα νετρόνια μπορούν να αλληλεπιδρούν μόνο με εκείνα τα νουκλεόνια, τα οποία είναι απολύτως γειτονικά, ενώ τα πρωτόνια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ακόμη κι αν βρίσκονται σε απόσταση μέσα στον πυρήνα. Για αυτό το λόγο ο αριθμός των νετρονίων στους πυρήνες ελαττώνεται πιο απότομα από ότι ο αριθμός των πρωτονίων. Ο πυρήνας του πιο ελαφρού ατόμου, του υδρογόνου, περιέχει ένα πρωτόνιο και ο πυρήνας του αμέσως επόμενου ελαφρού ατόμου, του ηλίου, περιέχει 2 πρωτόνια και 2 νετρόνια. Όσο ο αριθμός των πρωτονίων αυξάνει, το στοιχείο μπορεί να έχει πυρήνα με διαφορετικούς αριθμούς νετρονίων. Για παράδειγμα, το μαγνήσιο έχει 12 πρωτόνια, όμως ο πυρήνας του μπορεί να έχει 12, 13 ή 14 νετρόνια. Ο μαζικός αριθμός (A) των τριών αυτών πυρήνων του μαγνησίου (δηλαδή το σύνολο των πρωτονίων και νετρονίων, A = Z + N) είναι αντίστοιχα 24, 25 ή 26 και συμβολίζεται ως ^{24}Mg, ^{25}Mg και ^{26}Mg. Τα τρία αυτά είδη του ίδιου στοιχείου καλούνται ισότοπα. Ο ουσιαστικά συνώνυμος όρος νουκλίδιο χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα ξεχωριστό πυρηνικό είδος, δηλαδή ένα άτομο, το οποίο χαρακτηρίζεται από μαζικό και ατομικό του αριθμό, καθώς και από την ενεργειακή κατάσταση του πυρήνα του. Ισότοπα του ίδιου στοιχείου δεν μπορεί να διακριθούν χημικά, διότι έχουν ακριβώς την ίδια ηλεκτρονική δομή, ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων – πράγμα το οποίο καθορίζει τη χημική συμπεριφορά του ατόμου – ο οποίος είναι ίδιος με αυτόν των πρωτονίων του πυρήνα. Τα ισότοπα του ίδιου στοιχείου δεν είναι ισοδύναμα στη φύση. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του φυσικού μαγνησίου το 78.70% κβ είναι ^{24}Mg, το 11.17 % κβ είναι ^{26}Mg και το υπόλοιπο 10.13% κβ είναι ^{25}Mg.

Όσο ο ατομικός αριθμός αυξάνει, ο αριθμός των νετρονίων υπερβαίνει των αριθμό των πρωτονίων. Σε ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 83 ο πυρήνας γίνεται ασταθής. Ο ασταθής πυρήνας σχάζεται με ένα χαρακτηριστικό ποσοστό σχάσης, κι επειδή η σχάση συνοδεύεται από εκπομπή διαφόρων ειδών ακτινοβολίας, αυτά τα ασταθή ισότοπα καλούνται ραδιοϊσότοπα, ή όταν πρόκειται για ένα συγκεκριμένο άτομο, ραδιονουκλίδια. Είναι εκπληκτικό πως αυτός ο υπερβολικά μεγάλος αριθμός νετρονίων καθιστά τον πυρήνα ασταθή. Αυτό εξηγείται ως εξής: όταν οι ενεργειακές στάθμες των νετρονίων του πυρήνα είναι συμπληρωμένες, ενώ των πρωτονίων όχι, στον πυρήνα είναι δυνατό να συμβαίνει μια εσωτερική επαναδιευθέτηση, κατά την οποία ένα νετρόνιο μετατρέπεται σε πρωτόνιο εκπέμποντας ένα ηλεκτρόνιο. Το πρωτόνιο εν συνεχεία ταξινομείται κατά ζεύγη με κάποιο άλλο πρωτόνιο σε μια μη συμπληρωμένη ενεργιακή στάθμη. Ο ακριβής τύπος της ραδιενεργού διάσπασης, η οποία θα συμβεί εξαρτάται από τον τύπο της πυρηνικής αστάθειας, δηλαδή από το αν το ποσοστό των νετρονίων / πρωτόνια είναι πολύ υψηλό ή πολύ χαμηλό.

Η ραδιενεργός διάσπαση είναι τυχαία διαδικασία. Η πιθανότητα να διασπαστεί ένα άτομο σε χρόνο Δt είναι συνάρτηση μόνο του χρόνου παρατηρήσεως. Αν έχουμε δείγμα μεγάλου αριθμού ατόμων δεν είναι δυνατό να προβλεφτεί ποιο από όλα θα διασπαστεί, μπορούν όμως να περιγραφούν τα χαρακτηριστικά διάσπασης ολόκληρου του δείγματος. Ο ρυθμός ραδιενεργού διασπάσεως ενός δείγματος καλείται ενεργότητα Α. Παριστάνει τον αριθμό των ατόμων του μητρικού νουκλιδίου που διασπώνται στη μονάδα του χρόνου. Εκφράζεται σε διασπάσεις ανά δευτερόλεπτο (desintegration per second, dps)[2].

$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$ *, όπου Ν ο αριθμός των μητρικών ατόμων, λ η σταθερά διάσπασης*

$$\Rightarrow -\frac{dN}{dt} = \lambda t \Rightarrow -\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = \int_{t_0}^{t} \lambda dt \Rightarrow \ln\frac{N}{N_0} = -\lambda t \Rightarrow N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Επειδή Α ανάλογο με το Ν γράφουμε: $A = A_0 e^{-\lambda t}$ *όπου* $A_0 = \lambda N_0$ [3]

1.1.2 <u>Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας – ύλης. Ιοντίζουσες & μη ιοντίζουσες ακτινοβολίες</u>

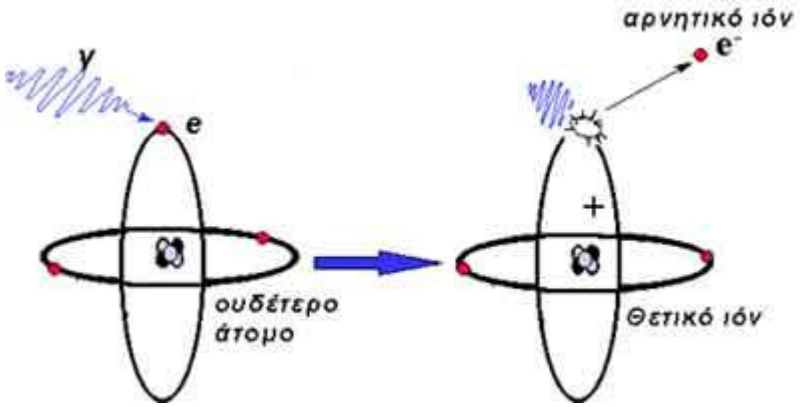
Τα υποατομικά σωματίδια, τα οποία εκπέμπονται από ραδιονουκλίδια, κινούνται σε εξαιρετικά υψηλές ταχύτητες. Η κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου εξαρτάται από τη μάζα m και την ταχύτητα του V, η οποία είναι πολύ μικρότερη από την ταχύτητα του φωτός.

$$E_k = \frac{1}{2} m V^2$$

Συνεπώς, τα μικρότερα σωματίδια πρέπει να αναπτύσσουν μεγαλύτερη ταχύτητα για να έχουν την ίδια κινητική ενέργεια με τα μεγαλύτερα σωματίδια. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κινείται με την ταχύτητα του φωτός. Ενώ πρόκειται για κύμα, έχει επίσης και σωματιδιακή φύση, γιατί αποτελείται από κβάντα ή φωτόνια ενέργειας. Η ενέργεια είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος της ακτινοβολίας[1].

Συγκρούσεις μεταξύ των εκπεμπόμενων σωματιδίων και του πυρήνα άλλων ατόμων είναι σπάνιες και οι επιδράσεις τους σε αυτά οφείλονται στην αλληλεπίδραση με τα ηλεκτρικά πεδία των ατόμων. Όταν ένα φορτισμένο σωματίδιο περάσει κοντά από ένα άτομο, μπορεί να μεταφερθεί ενέργεια από το σωματίδιο στο τροχιακό ηλεκτρόνιο. Με τον τρόπο αυτό το τροχιακό ηλεκτρόνιο μεταφέρεται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη μέσα στο

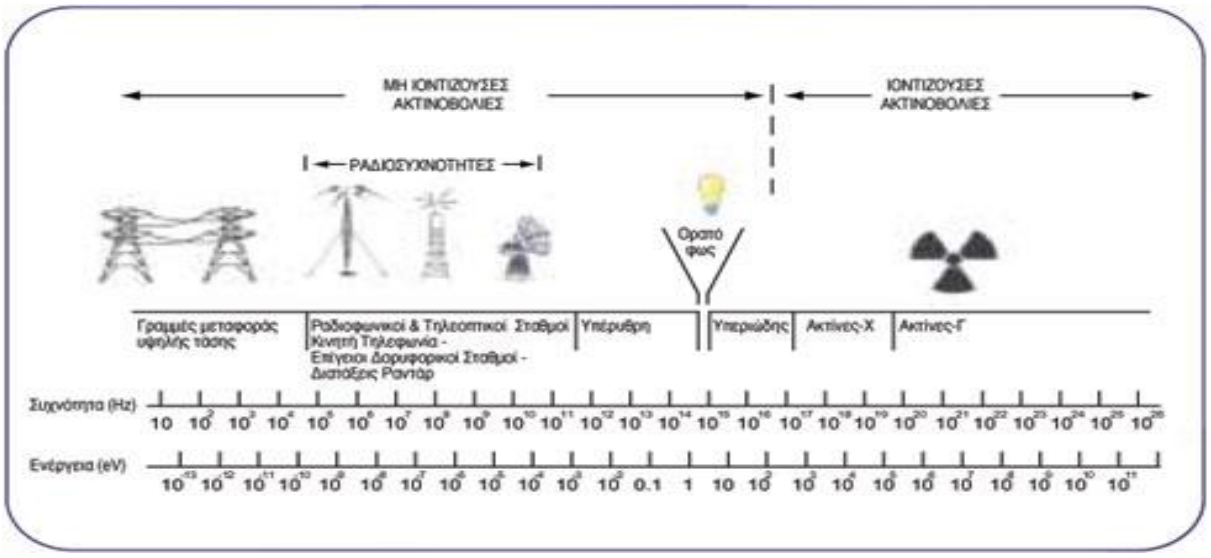
άτομο, από την οποία μεταπίπτει στην αρχική κατάσταση, απελευθερώνοντας την αποκτούμενη ενέργεια με εκπομπή φωτονίων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως διέγερση και η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία εκπέμπεται, εξαρτάται από τις σχέσεις της ενέργειας μέσα στο άτομο, από το οποίο το ηλεκτρόνιο διεγέρθηκε. Είναι δυνατό το ηλεκτρόνιο να αποκτήσει αρκετή ενέργεια, ώστε να εγκαταλείψει εντελώς το άτομο, το οποίο φορτίζεται θετικά και η διαδικασία αυτή λέγεται ιοντισμός (Εικόνα 1.1)[4].



Εικόνα 1.1: Ιοντισμός ουδέτερου ατόμου από προσβολή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας[5]

Μεταξύ των αιτιών, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν ιοντισμό είναι, όπως προαναφέρθηκε, και οι πυρηνικές ακτινοβολίες, οι οποίες έχουν υψηλή ενέργεια, οι οποίες για την ικανότητα τους αυτήν αποκαλούνται ιοντίζουσες ακτινοβολίες.

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα περιλαμβάνει μια ευρεία περιοχή ενεργειών (Εικόνα 1.2). Το φάσμα διαιρείται σε δυο κύριες κατηγορίες: στη μη ιοντίζουσα και στην ιοντίζουσα ακτινοβολία. Η ακτινοβολία, η οποία έχει αρκετή ενέργεια ώστε να μετακινεί τα άτομα ή να προκαλεί δονήσεις, αλλά όχι να τα αλλάζει χημικά, είναι γνωστή ως μη ιοντίζουσα ακτινοβολία. Παραδείγματα αυτής της ακτινοβολίας είναι τα ηχητικά κύματα, το ορατό φως, το υπέρυθρο, τα μικροκύματα κλπ. Περιλαμβάνουν εξαιρετικά χαμηλές συχνότητες και άρα μεγάλα μήκη κύματος. Για παράδειγμα οι ραδιοσυχνότητες έχουν μήκη κύματος μεταξύ 1 – 100 μέτρα και συχνότητες 1 – 100 εκατομμύρια Hertz[6].



Εικόνα 1.2: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα[5]

Η ακτινοβολία, που ονομάζεται ιοντίζουσα, περικλείει αρκετή ενέργεια, ώστε να μπορεί να διασπά χημικούς δεσμούς. Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί τις ιδιότητες της ιοντίζουσας ακτινοβολίας για να παράγει ηλεκτρική ενέργεια, για να καταστρέψει τα καρκινικά κύτταρα, καθώς και σε πολλές άλλες βιομηχανικές διεργασίες[7]. Κάθε ιοντισμός παράγει περίπου 33 eV ενέργεια και πολλά υλικά στην περιοχή γύρω από το άτομο απορροφούν την ενέργεια αυτή. Εν συγκρίσει με άλλους τύπους ραδιενέργειας, που μπορούν να απορροφούνται, η ιοντίζουσα ακτινοβολία αποθηκεύει μεγάλο ποσοστό της ενέργειας σε πολύ μικρή περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, τα 33 eV είναι αρκετή ενέργεια ώστε να διασπαστεί ο απλός δεσμός άνθρακα - άνθρακα. Υπάρχουν τρία είδη ιοντίζουσας ακτινοβολίας, αυτή που αποτελείται από ακτίνες α-, β- και γ-[8].

1.1.3 <u>Χρόνος υποδιπλασιασμού – Μέσος χρόνος ζωής</u>

Χρόνος υποδιπλασιασμού καλείται ο χρόνος που απαιτείται για να διασπαστούν τα μισά από ένα στατιστικά μεγάλο αριθμό ραδιενεργών ατόμων που περιέχονται σε ένα δείγμα[9]. Αν στη σχέση (1) θέσουμε όπου $t = t_{1/2}$ και $N = N_0/2$ θα έχουμε:

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{\frac{1}{2}}} \Rightarrow \ln\frac{1}{2} = \lambda t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\lambda}$$

Ο μέσος χρόνος ζωής είναι ο χρόνος που απαιτείται για ένα άτομο ώστε να διασπαστεί και είναι λίγο μεγαλύτερος του χρόνου υποδιπλασιασμού $t_{1/2}$:

$$T = \frac{1}{\lambda}$$

1.2 ΤΡΟΠΟΙ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΥ ΔΙΑΣΠΑΣΕΩΣ

Οι τρεις συνηθέστεροι τρόποι ραδιενεργού διασπάσεως είναι η διασπαση α-, από την οποία παράγονται α- σωματίδια (α- ακτινοβολία), η διάσπαση β- (β^- ή β^+ διάσπαση), από την οποία παράγονται β- σωματίδια (β- ακτινοβολία) και η διάσπαση γ-, όπου παράγονται ακτίνες γ- (γ- ακτινοβολία). Εκτός των γνωστών τρόπων διάσπασης, σπανιότερα, είναι δυνατό να συμβούν κι άλλοι, η φύση των οποίων εξηγείται παρακάτω.

1.2.1 α- Διάσπαση

Είναι τύπος ιοντίζουσας ακτινοβολίας, η οποία εκτοξεύεται από τον πυρήνα μερικών ασταθών ατόμων. Παράγονται μεγάλα υποατομικά θραύσματα, που περιέχουν 2 πρωτόνια και 2 νετρόνια κι ονομάζονται α- σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά ανακαλύφθηκαν από τον Ernest Rutherford το 1899. Ένα α- σωματίδιο είναι πανομοιότυπο με τον πυρήνα του He, ο οποίος έχει 2 πρωτόνια και 2 νετρόνια. Είναι σχετικά βαρύ, υψηλής ενέργειας σωματίδιο με θετικό φορτίο +2, προερχόμενο από τα 2 πρωτόνια. Τα α- σωματίδια κινούνται στον αέρα με ταχύτητα περίπου ίση με το 1/12 της ταχύτητας του φωτός, εξαρτώμενη κυρίως από την ενέργεια που περικλείει το σωματίδιο. Τα σωματίδια α- εκπέμπονται από βαρείς πυρήνες, λόγω φαινομένων σήραγγος. Τα άτομα που εκπέμπουν α- σωματίδια τείνουν να είναι πολύ μεγάλα (έχουν μεγάλους ατομικούς αριθμούς)[8]. Με μερικές εξαιρέσεις, τέτοια άτομα έχουν ατομικούς αριθμούς τουλάχιστο 82 (μόλυβδος) και μπορεί να είναι είτε φυσικά, είτε τεχνητά (Πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1: Παραδείγματα ραδιονουκλιδίων που εκπέμπουν α- σωματίδια

Εκπομπή α- σωματιδίων	Ατομικός Αριθμός
Αμερίκιο-241 (^{241}Am)	95
Πλουτώνιο-236 (^{236}Pu)	94
Ουράνιο-238 (^{238}U)	92
Θόριο-232 (^{232}Th)	90
Ράδιο-226 (^{226}Ra)	88

Εκπομπή α- σωματιδίων	Ατομικός Αριθμός
Ραδόνιο-222 (^{222}Rn)	86
Πολώνιο-210 (^{210}Po)	84

Ο πυρήνας βρίσκεται σε μια ασταθή ενεργειακή κατάσταση. Τότε συμβαίνει μια εσωτερική μετατροπή και από τον πυρήνα εκτοξεύεται ένα α- σωματίδιο και παραμένει ένα προϊόν διάσπασης. Το μητρικό άτομο έχει χάσει 2 πρωτόνια και 2 νετρόνια. Το θυγατρικό (προϊόν διάσπασης) έχει υποστεί μεταστοιχείωση[10]. Για παράδειγμα, το ^{263}Sg κατά τη ραδιενεργό διάσπαση του εκπέμπει α- ακτινοβολία και μετατρέπεται στο ^{259}Rf (Εικόνα 1.3).



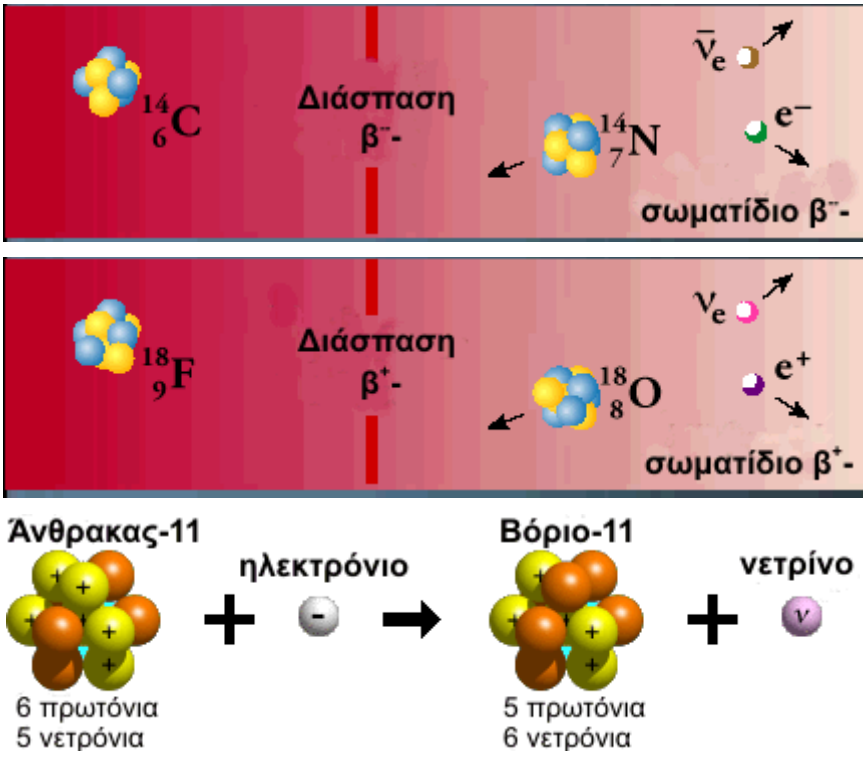
Εικόνα 1.3: Παράδειγμα α- διάσπασης[11]

1.2.2 β- Διάσπαση

Είναι κάθε διεργασία διασπάσεως, κατά την οποία ο μαζικός αριθμός (A) του νουκλιδίου παραμένει σταθερός, ενώ ο ατομικός αριθμός (Z) μεταβάλλεται. Από τη β- διάσπαση παράγονται υποατομικά σωματίδια εκτοξευμένα από τον πυρήνα κάποιων ραδιενεργών ατόμων, λόγω ασθενών αλληλεπιδράσεων. Είναι ισοδύναμα προς τα ηλεκτρόνια και η διαφορά τους έγκειται στο ότι τα β- σωματίδια προέρχονται από τον πυρήνα, ενώ τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό μέρος του ατόμου. Ανακαλύφθηκαν από τον Henry Becquerel το 1900, ο οποίος και απέδειξε ότι είναι ταυτόσημα με τα ηλεκτρόνια. Έχουν φορτίο -1 και ατομική μάζα 549 εκατομμυριοστά του AMU, ή αλλιώς 1/2000 της μάζας του πρωτονίου ή του νετρονίου. Η ταχύτητα τους ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό, ανάλογα με την ενέργεια τους. Είναι σε θέση να καταστρέφουν τα ζωντανά κύτταρα, προσπίπτοντας με μεγάλη ταχύτητα σε αυτά και διασπώντας τους χημικούς δεσμούς. Εκπομπές β- σωματιδίων επιτυγχάνονται όταν το ποσοστό νετρονίων – πρωτονίων στον πυρήνα είναι πολύ υψηλό. Η περίσσεια νετρονίων μετασχηματίζεται σε ένα πρωτόνιο και ένα

ηλεκτρόνιο. Το πρωτόνιο παραμένει στον πυρήνα, ενώ το ηλεκτρόνιο εκπέμπεται. Η διαδικασία αυτή μειώνει τον αριθμό των νετρονίων και αυξάνει τον αριθμό των πρωτονίων σε ένα και άρα μετασχηματίζει το ραδιονουκλίδιο σε ένα διαφορετικό στοιχείο. Συχνά, η εκπομπή β- σωματιδίων συνδυάζεται με την εκπομπή γ- ακτινοβολίας και η περίσσεια της ενέργειας στον πυρήνα, από την εκπομπή β- σωματιδίων, αποβάλλεται με τη μορφή γ- ακτινοβολίας. Παραδείγματα ραδιονουκλιδίων, που δίνουν β- διάσπαση αποτελούν η διάσπαση του ^{99}Tc, ^{31}P, ^{3}H, ^{14}C, ^{90}Sr, ^{210}Pb, ^{60}Co, ^{129}I, ^{131}I κλπ.

Διακρίνονται τρεις τρόποι β- διάσπασης, η β^-- διάσπαση, η β^+- διάσπαση και η διάσπαση με σύλληψη ηλεκτρονίου. Κατά τη β^-- διάσπαση εκπέμπεται από τον πυρήνα ένα αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόνιο (ονομάζεται β^-- σωματίδιο) και ένα αντινετρίνο (αντιλεπτόνιο) (Εικόνα 1.4). Κατά τη β^+- διάσπαση εκπέμπονται από τον πυρήνα θετικά φορτισμένα ηλεκτρόνια (ποζιτρόνια), τα οποία ονομάζονται β^+- σωματίδια και νετρίνο (Εικόνα 1.4). Τέλος, η σύλληψη ηλεκτρονίου είναι ένας τρόπος β- διάσπασης, κατά τον οποίο ένα ηλεκτρόνιο των ατομικών τροχιακών συλλαμβάνεται από ένα διηγερμένο πυρήνα. Εκπέμπονται ακτίνες-Χ ή ηλεκτρόνια Auger και νετρίνο (Εικόνα 1.4).



Εικόνα 1.4: Τρόποι β- διάσπασης[11]

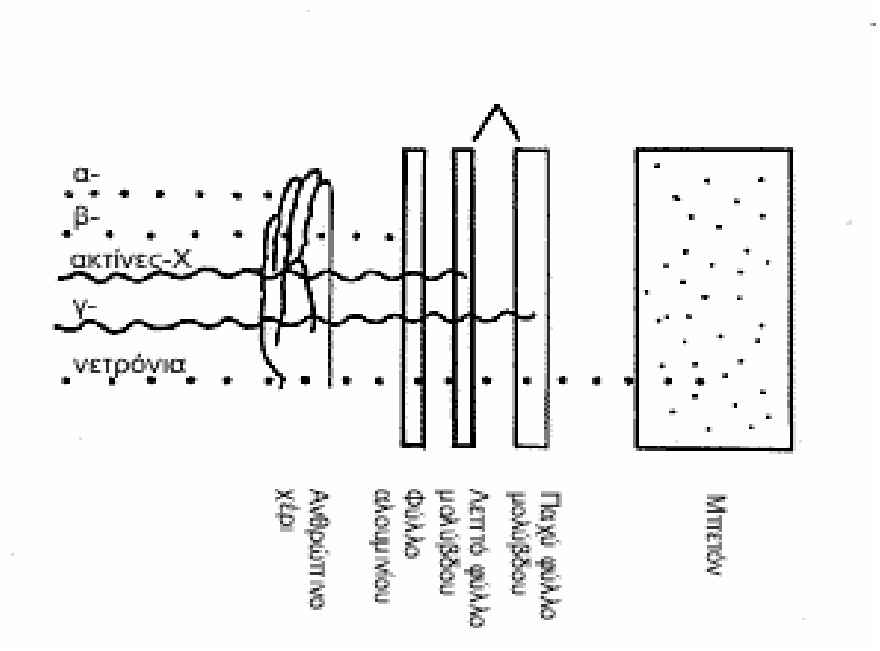
1.2.3 γ- Διάσπαση

Η ακτινοβολία γ- ανακαλύφθηκε από τον Henry Becquerel το 1896, από κάποια ορυκτά του ουρανίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η γ- διάσπαση δεν προκαλεί καμμιά μεταβολή, ούτε στον Z, ούτε στον A του πυρήνα. Κατά τη γ- διάσπαση εκπέμπεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, καθώς ένας πυρήνας μεταπίπτει από ανώτερη ενεργειακή κατάσταση σε κατώτερη ή στη βασική κατάσταση (αποδιέγερση) (Εικόνα 1.5). Πρόκειται για φωτόνια υψηλής ενέργειας τα οποία αποτελούν τις ακτίνες γ- του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η γ- ακτινοβολία είναι πολύ υψηλής ενέργειας ιοντίζουσα ακτινοβολία. Τα γ- σωματίδια έχουν περίπου 10000 φορές μεγαλύτερη ενέργεια από τα φωτόνια του ορατού φωτός. Δεν έχουν μάζα, ούτε ηλεκτρικό φορτίο, όμως περιλαμβάνουν ηλεκτρομαγνητική ενέργεια και ορμή. Εξαιτίας της μεγάλης τους ενέργειας κινούνται με την ταχύτητα του φωτός και μπορούν να διανύσουν εκατοντάδες χιλιάδες μέτρα πριν ξοδέψουν την ενέργεια αυτή. Διαπερνούν πολλά είδη υλικών συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπινου ιστού και για να θωρακιστούν χρησιμοποιούνται πολύ πυκνά υλικά, όπως ο μόλυβδος[8] (Εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.5: Παράδειγμα γ- διάσπασης[11]

Οι ακτίνες γ- και οι ακτίνες-Χ , όπως και το ορατό, το υπέρυθρο ή το υπεριώδες είναι μέρη του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Παρόλο που οι ακτίνες-Χ και γ- προκαλούν περίπου τις ίδιες βλάβες, διαφέρουν ως προς την προέλευση. Οι ακτίνες γ- προέρχονται από τον πυρήνα του ατόμου, ενώ οι ακτίνες-Χ προέρχονται από τα ηλεκτρικά πεδία, που περιβάλλουν τον πυρήνα του ατόμου[4]. Παραδείγματα ραδιονουκλιδίων, που εκπέμπουν ακτινοβολία γ- είναι το ^{137}Cs, το ^{99}Tc κ.α. (Πίνακας 1.2).



Εικόνα 1.6: Διαπερατότητα των α– , β– και γ– σωματιδίων[12]

Πίνακας 1.2: Παραδείγματα ραδιονουκλιδίων, που εκπέμπουν ακτινοβολία γ-

Όνομα	Ατομικός Αριθμός	Τύπος ακτινοβολίας		
		α-	β-	γ-
Αμερίκιο-241 (^{241}Am)	95	●		●
Καίσιο-137 (^{137}Cs)	55		●	●
Κοβάλτιο-60 (^{60}Co)	27		●	●
Ιώδιο-129 &-131 (^{129}I, ^{131}I)	53		●	●
Πλουτώνιο (Pu)	94	●	●	●
Τεχνήτιο-99 (^{99}Tc)	43		●	●
Θόριο (Th)	90	●		●
Ουράνιο (U)	92	●		●

1.2.4 Άλλα είδη ραδιενεργών διασπάσεων

Άλλος τρόπος ραδιενεργού διάσπασης είναι η διάσπαση με εκπομπή νετρονίου, κατά την οποία ένα νετρόνιο εκπέμπεται από τον πυρήνα (παράδειγμα ισοτόπου που εκπέμπει νετρόνια κατά τη διάσπαση του είναι το ^{13}Be). Επίσης, άλλος τρόπος διάσπασης είναι η διάσπαση με εκπομπή πρωτονίου, όπου ένα πρωτόνιο εκπέμπεται από τον πυρήνα (παράδειγμα ισοτόπου που εκπέμπει νετρόνια κατά τη διάσπαση του είναι το ^{53m}Co). Άλλοι τρόποι, με τους οποίους μπορεί να διασπαστεί ένας ραδιενεργός πυρήνας είναι η διάσπαση με εκπομπή δύο πρωτονίων (πχ ^{26}P, ^{22}Al), η διάσπαση με εκπομπή ^{14}C και

άλλων συσσωματωμάτων σωματιδίων (clusters) (πχ $^{222-224}Ra$, ^{11}Li), η διπλή β- διάσπαση, όπου εκπέμπονται δύο β^-- σωματίδια (πχ ^{130}Te, ^{82}Se) η δίδυμη γένεση, όπου παράγεται ένα β^+- κι ένα β^-- σωματίδιο (πχ ^{16m}O) και τέλος η διάσπαση με αυθόρμητη σχάση, η οποία είναι αυθόρμητη διεργασία, που οδηγεί στην παραγωγή δύο θυγατρικών πυρήνων με σύγχρονη εκπομπή νετρονίων (πχ ^{252}Cf).

1.3 ΜΟΝΑΔΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η ενεργότητα μιας πηγής ακτινοβολίας ορίζεται ως ο αριθμός των διασπάσεων, που λαμβάνουν χώρα μέσα σε μια δεδομένη χρονική περίοδο[6]. Αρχικά ως μονάδα ενεργότητας μιας πηγής ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε το Curie, το οποίο όμως γρήγορα απορρίφθηκε, εξαιτίας του ότι στη φύση δεν συναντώνται τόσο υψηλά επίπεδα ακτινοβολιών. Η μονάδα, η οποία χρησιμοποιείται σήμερα είναι το Becquerel (Πίνακας 1.3).

$$1 \text{ Curie (Ci)} = 3.7 \times 10^{10} \text{ dps} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ Becquerel (Bq)} = 1 \text{ dps}$$

Πίνακας 1.3: Τάξεις μονάδας Becquerel

Χαρακτηρισμός	Σύμβολο	Ορισμός
Yotta - Becquerel	YBq	10^{24}
Zetta - Becquerel	ZBq	10^{21}
Exa - Becquerel	Ebq	10^{18}
Peta - Becquerel	PBq	10^{15}
Terra - Becquerel	TBq	10^{12}
Giga - Becquerel	GBq	10^{9}
Mega - Becquerel	MBq	10^{6}
Kilo - Becquerel	KBq	10^{3}
Hecto - Becquerel	HBq	10^{2}
Deca - Becquerel	daBq	10^{1}
Deci - Becquerel	DBq	10^{-1}
Centi - Becquerel	CBq	10^{-2}
Milli - Becquerel	MBq	10^{-3}
Micro - Becquerel	MBq	10^{-6}
Nano - Becquerel	NBq	10^{-9}

Χαρακτηρισμός	Σύμβολο	Ορισμός
Pico - Becquerel	PBq	10^{-12}
Femto - Becquerel	FBq	10^{-15}
Atto - Becquerel	ABq	10^{-18}
Zepto - Becquerel	ZBq	10^{-21}
Yocto - Becquerel	yBq	10^{-24}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΘΟΡΙΟΥ



2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΘΟΡΙΟΥ

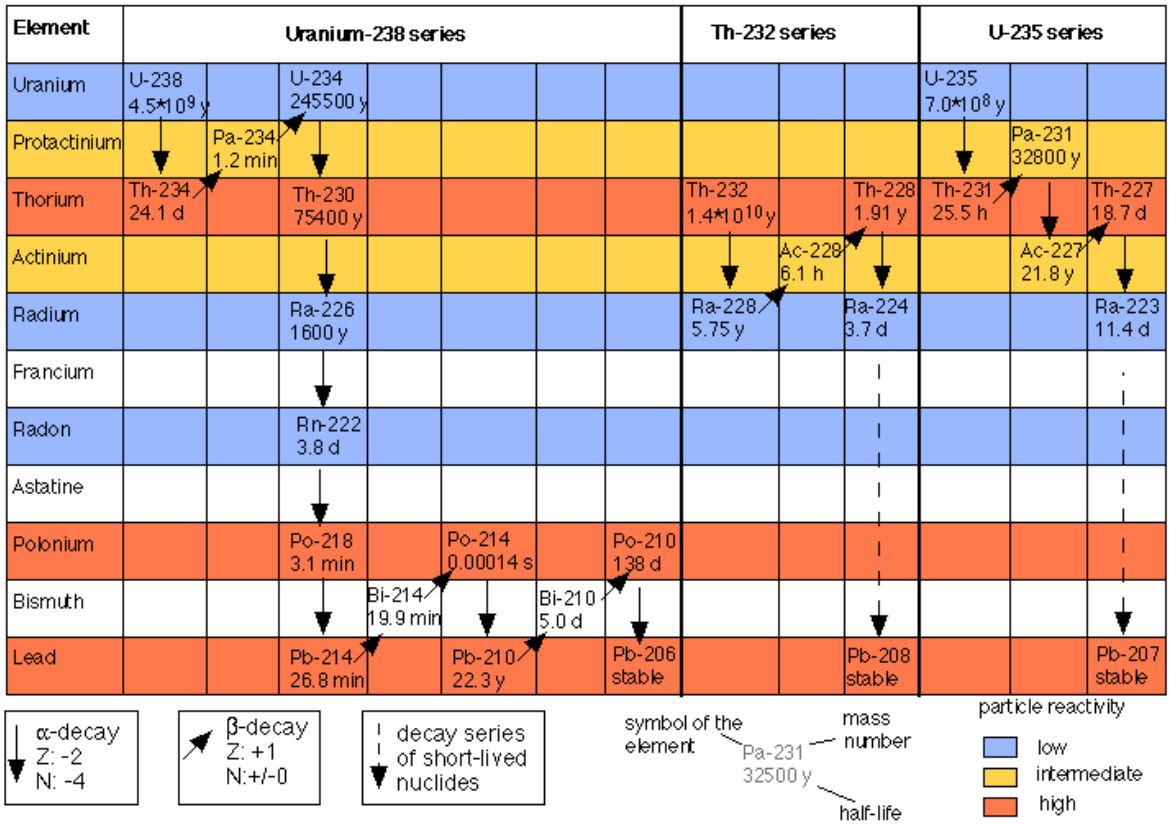
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το θόριο (Thorium, Th), ατομικού αριθμού 90 και ατομικού βάρους 232 είναι το δεύτερο μέλος της σειράς των ακτινιδών. Ανακαλύφθηκε το 1828 από το Σουηδό Berzelius, ο οποίος απομόνωσε το στοιχείο από ένα δείγμα μαύρου ορυκτού, που βρέθηκε στο νησί Lovon κοντά στο Brevig της Νορβηγίας. Ο Berzelius, προς τιμή του σκανδιναβικού θεού Θωρ, ονόμασε το στοιχείο «θόριο» και το ορυκτό στο οποίο το εντόπισε «θορίτη». Το θόριο δεν έτυχε ιδιαίτερης σημασίας μέχρι το 1890, όπου ο Carl Auer von Welsbach το εισήγαγε στον πυρακτωμένο μανδύα αερίου. Επρόκειτο για ένα κάλυμμα πυρίμαχου οξειδίου του θορίου, που πυρακτωνόταν από μια φλόγα και εξέπεμπε ένα εκτυφλωτικό λευκό φως. Λόγω της επιτυχίας του μανδύα, το θόριο άρχισε να κατέχει σημαντική εμπορική θέση έως το 1920, ενώ μετά το τέλος του 1^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου η σημασία του περιορίστηκε σημαντικά, λόγω της αντικατάστασης του αεριοφωτισμού από τον ηλεκτροφωτισμό.

Στη δεκαετία του ΄40 το ενδιαφέρον για το θόριο αναζωπυρώθηκε καθώς ανακαλύφθηκε ότι αποτελεί δυναμική πηγή πυρηνικής ενέργειας. Στις δεκαετίες του ΄50 και στις αρχές του ΄60 η εταιρία General Services Administration των ΗΠΑ αποθήκευσε περίπου 5000 τόνους νιτρικού θορίου. Τέλος, από τη δεκαετία του ΄60 το θόριο αποτελεί απλώς ένα παραπροϊόν κατά τη διαδικασία ανάκτησης σπανίων γαιών.

2.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΘΟΡΙΟΥ

Το φυσικό θόριο, το οποίο είναι το ισότοπο $^{232}_{90}$Th, είναι ραδιενεργό και μετά από μια σειρά μεταστοιχειώσεων καταλήγει στο σταθερό νουκλίδιο $^{208}_{82}$Pb, αφού περάσει από τα δέκα στάδια, τα οποία φαίνονται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Ραδιενεργός σειρά ^{238}U, ^{232}Th και ^{235}U [13]

Τα θυγατρικά του θορίου έχουν σχετικά μικρούς χρόνους υποδιπλασιασμού. Όλα, με εξαίρεση το $^{228}_{90}Th$, απομακρύνονται κατά τις διεργασίες ανάκτησης του θορίου. Έτσι, το θόριο, που πρόσφατα ανακτάται από μεταλλεύματα χαμηλής περιεκτικότητας σε ουράνιο, έχει το 1/3 της ακτινοβολίας α- του ουρανίου και χαμηλής ενέργειας γ- ακτινοβολία. Μετά την απομάκρυνση του $^{228}_{88}Ra$ και των υπολοίπων θυγατρικών του θορίου κατά τις διεργασίες επεξεργασίας των μεταλλευμάτων του, το θυγατρικό $^{228}_{90}Th$ αποκαθιστά γρήγορα ραδιενεργό ισορροπία με τα θυγατρικά του. Η ενεργότητα του αυξάνει φθάνοντας σε ένα μέγιστο μέσα σε 36 ημέρες μετά το διαχωρισμό, ενώ στη συνέχεια ελαττώνεται φθάνοντας στο ελάχιστο σε 3 περίπου χρόνια.

Μετά από αυτό, λόγω της επανεμφάνισης του $^{228}_{88}Ra$, η ενεργότητα του $^{228}_{90}Th$ αυξάνει πάλι και η ραδιενεργός ισορροπία του με το $^{228}_{88}Ra$ αποκαθίσταται ξανά μετά από 67 περίπου χρόνια. Αν το θόριο εξαχθεί από μεταλλεύματα υψηλής περιεκτικότητας σε ουράνιο (πχ. Καναδικά μεταλλεύματα ουρανίου – θορίου), τότε το $^{230}_{90}Th$, το οποίο είναι θυγατρικό της σειράς του ουρανίου, μπορεί να συμβάλλει ενεργά στην ενεργότητα του διαχωριζόμενου

θορίου. Αν και το $^{232}_{90}$Th δεν είναι σχάσιμο υλικό, απορροφώντας νετρόνια καταλήγει στο σχάσιμο νουκλίδιο $^{233}_{92}$U, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:

$$^{232}_{90}Th \xrightarrow{n,\gamma} ^{233}_{90}Th \xrightarrow{\beta} ^{233}_{91}Pa \xrightarrow{\beta} ^{233}_{92}U$$

Έτσι, αν ένας πυρηνικός αντιδραστήρας δεχθεί σαν πυρηνικό καύσιμο θόριο, το οποίο περιέχει λίγο $^{233}_{92}$U ή $^{235}_{92}$U, πραγματοποιείται μια αυτοσυντηρούμενη αντίδραση κατά την οποία το θόριο μετατρέπεται σε $^{233}_{92}$U. Οι αντιδραστήρες αυτής της μορφής περιλαμβάνονται στους αναπαραγωγικούς αντιδραστήρες (breeder reactors).

Αν και το θόριο είναι ένα πολύ διαδεδομένο στη φύση στοιχείο, μόνο μερικοί τόνοι από αυτό παράγονται κάθε χρόνο, προερχόμενοι κυρίως από τις διαδικασίες παραγωγής των σπανίων γαιών, από τις οποίες το θόριο παράγεται ως παραπροϊόν. Το θόριο συνιστά περίπου το 0.001 – 0.002 % του στερεού φλοιού της γης[14]. Είναι πιο διαδεδομένο από τα μέταλλα αρσενικό, το ουράνιο, το μολυβδαίνιο και τα ευγενή μέταλλα, ενώ είναι το ίδιο σύνηθες στη φύση όσο το βηρύλλιο και το κοβάλτιο[15]. Απαντάται σε πολλά ορυκτά, κυρίως μαζί με σπάνιες γαίες, όπως το ουράνιο, το νιόβιο, το τιτάνιο και το ταντάλιο. Τα γνωστά αποθέματα θορίου, υπολογισμένα σε οξείδιο του θορίου, ανέρχονται σε περίπου 1.5 εκατομμύρια τόνους.

Αντίθετα με τα περισσότερα πετρώματα και ορυκτά, εκείνα που περιέχουν θόριο είναι αδιάλυτα στο νερό. Συνεπώς, δεν καταστρέφονται από τη διάβρωση, αλλά συσσωρεύονται σε όχθες ποταμών και σε παράκτιες περιοχές μαζί με άλλα στη διάβρωση ορυκτά, όπως το χρυσό, το μαγνητίτη κλπ. Θόριο έχει βρεθεί σε περισσότερα από 100 ορυκτά, συνήθως μαζί με το ουράνιο. Οι ποσότητες του περιεχομένου θορίου σε ορυκτά ποικίλλουν από ίχνη έως και 88 %. Παράδειγμα πιο πλούσιων σε θόριο ορυκτών αποτελούν ο θοριανίτης ($(Th,U)O_2$, 45 – 88 % θόριο, έως 46 % ουράνιο), ο θορίτης ($ThSiO_4$, 25 – 62 % έως 10 % ουράνιο)[16] και ο μοναζίτης ($(Ce,La,Th)PO_4$, 5 – 9 % θόριο)

2.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΘΟΡΙΟΥ

Το θόριο (χημικό σύμβολο Th) είναι στοιχείο της σειράς των ακτινιδών (Εικόνα 2.2). Εμφανίζεται στη φύση μέσω της εξόρυξης ορυκτών προερχόμενων από το στερεό φλοιό της γης, στον οποίο βρίσκεται σε μικρό ποσοστό. Πρόκειται για στερεό με ηλεκτρονική δομή $[Rn]6d^27s^2$ (Εικόνα 2.3), που στη φύση βρίσκεται υπό μορφή αλάτων ή συγκρατημένο στο κρυσταλλικό πλέγμα διαφόρων ορυκτών. Η διάλυση αλάτων του θορίου στο νερό ή

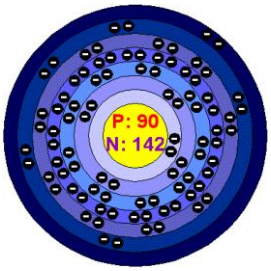
υδροξειδίου του θορίου σε οξέα δίνει Th^{4+}, ως προϊόν υδρόλυσης $(Th(OH)_n^{(4-n)+})$ [17]. Παρακάτω φαίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες (Πίνακας 2.1), καθώς και οι μορφές με τις οποίες εμφανίζεται το θόριο σε υδατικά διαλύματα σε διάφορες τιμές pH (Πίνακας 2.2)[18].

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112	113					

Lanthanides*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides **	**Th**	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Εικόνα 2.2: Ο Περιοδικός Πίνακας των στοιχείων, όπου φαινεται το στοιχείο Th [19]

$1s^2$
$2s^2$ $2p^6$
$3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$
$4s^2$ $4p^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$
$5s^2$ $5p^6$ $5d^{10}$
$6s^2$ $6p^6$ $6d^2$
$7s^2$



Εικόνα 2.3 Ηλεκτρονική απεικόνιση του θορίου ($[Rn]6d^27s^2$) [20]

Πίνακας 2.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες θορίου [23]

Γενικά	
Όνομα, σύμβολο, αριθμός	Θόριο (thorium), Th, 90
Χημικός χαρακτηρισμός	Μέταλλο μετάπτωσης
Εμφάνιση	Λευκό, ασημί μέταλλο
Ατομικό βάρος	232.0381(1) g mol^{-1}
Ηλεκτρονική απεικόνιση	[Rn] 6d2 7s2
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2, 8, 18, 32, 18, 10, 2
Αριθμός Ηλεκτρονίων	90
Αριθμός Νετρονίων	142
Αριθμός Πρωτονίων	90
Φυσικές Ιδιότητες	
Φάση	Στερεό
Πυκνότητα	11.7 g cm^{-3}
Σημείο τήξης	2115 K (1842 °C, 3348 °F)

Σημείο ζέσης	5061 K (4788 °C, 8650 °F)
Θερμότητα εξάτμισης	514 kJ mol^{-1}
Heat capacity	(25 °C) 26.230 J $(mol \cdot K)^{-1}$
Ατομικές Ιδιότητες	
Κρυσταλλική δομή	Κυβική 
Οξειδωτικές βαθμίδες	4+
Ηλεκτραρνητικότητα	1.3 (κατά Pauling)
Ενέργειες ιοντισμού	$1^{η}$: 587 kJ mol^{-1}
	$2^{η}$: 1110 kJ mol^{-1}
	$3^{η}$: 1930 kJ mol^{-1}
Ατομική ακτίνα	180 pm
Θερμική αγωγιμότητα	(300 K) 54.0 W $(m \cdot K)^{-1}$

Πίνακας 2.2: Μορφές θορίου σε υδατικά διαλύματα σε διάφορα pH [23]

Τιμές pH	Μορφές θορίου
< 3	Th^{4+}
3	$Th(OH)_2^{2+}$
3.5	$Th(OH)^{3+}$, $Th(OH)_3^{+}$
>3.5	Κολλοειδές $Th(OH)_4$
6	Καταβύθιση $Th(OH)_4$

Είκοσι πέντε στον αριθμό ισότοπα του θορίου είναι γνωστά μέχρι σήμερα, με μαζικούς αριθμούς που ποικίλουν από 212 έως 236 και όλα είναι ασταθή (Πίνακας 2.3). Όπως έχει ειπωθεί, το $^{232}_{90}Th$ είναι φυσικό ραδιοϊσότοπο με χρόνο ημιζωής 1.4 x 10^{10} χρόνια. Κατά τη διάρκεια της σχάσης του εκπέμπει ακτινοβολία α- και μετατρέπεται σε «θορώνιο», ^{220}Rn, ενώ έχει άλλα 4 στάδια, όπου εκπέμπει β- ακτινοβολία, πριν μετατραπεί στο σταθερό ^{208}Pb. Εξαιτίας της παραγωγής του ^{220}Rn οι χώροι, στους οποίους αποθηκεύεται θόριο, πρέπει να εξαερίζονται έντονα. Η τιμή πώλησης μεταλλικού θορίου (99.9 %) βρίσκεται περίπου στα $150 / ουγκιά (1 ουγκιά = 28.349 g).

Πίνακας 2.3: Κυριότερα ισότοπα του θορίου [28]

Ισότοπο	Χρόνος Ημιζωής	Τύπος Διάσπασης	Κύρια Ενέργεια Διάσπασης (Mev)	Τρόπος Παραγωγής
Th-223	~ 0.7 δευτερόλεπτα	α	7.29 (60 %)	Θυγατρικό του ^{227}U

Th-224	~ 1 δευτερόλεπτο	α	7.17 (81 %)	Θυγατρικό του ^{228}U
Ισότοπο	**Χρόνος Ημιζωής**	**Τύπος Διάσπασης**	**Κύρια Ενέργεια Διάσπασης (Mev)**	**Τρόπος Παραγωγής**
Th-225	8 λεπτά	α	6.48 (43 %)	Θυγατρικό του ^{229}U
Th-226	30.9 λεπτά	α	6.337 (76 %)	Θυγατρικό του ^{230}U
Th-227	18.17 ημέρες	α	6.038 (24 %)	Θυγατρικό του ^{227}Ac
Th-228	1.91 χρόνια	α	5.423 (72 %)	Θυγατρικό του ^{228}Ac
Th-229	7340.0 χρόνια	α	4.845 (56 %)	Θυγατρικό του ^{233}U
Th-230	75400.0 χρόνια	α	4.687 (76 %)	Θυγατρικό του ^{234}U
Th-231	25.64 ώρες	β^-	0.080 (37 %)	Θυγατρικό του ^{235}U
Th-232	1.4×10^{10} χρόνια	α	4.012 (78 %)	Φυσική ραδιενέργεια
Th-233	22.1 λεπτά	β^-	1.245 (87 %)	^{232}Th + νετρόνια
Th-234	24.1 ημέρες	β^-	0.053 (70 %)	Θυγατρικό του ^{238}U

2.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΘΟΡΙΟΥ

Οι επιπτώσεις του θορίου στην υγεία οφείλονται κυρίως στα ραδιενεργά χαρακτηριστικά του, καθώς και σε αυτά των θυγατρικών του στοιχείων. Η άμεση χημική τοξικότητα του θορίου είναι χαμηλή, ενώ κατά τη χρήση του σε μορφή σκόνης είναι δυνατό να συμβούν ατυχήματα, γιατί το μεν μεταλλικό θόριο είναι σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου, όμως η σκόνη θορίου σε λεπτό διαμερισμό είναι αυτοαναφλέξιμη και στον αέρα καίγεται προς ThO_2 [21].

Η τοξικότητα των περισσότερων ενώσεων του θορίου, η οποία οφείλεται στη χημική τους δράση μετά από εισαγωγή στον οργανισμό, είναι χαμηλή. Νιτρικό θόριο εισήχθη σε ζώντες οργανισμούς ενδοτραχειακά, ενδομυϊκά καις μέσω του στόματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν το θόριο έρχεται σε επαφή με σωματικά υγρά καθιζάνει σαν υδροξείδιο και παραμένει στην περιοχή από όπου έγινε η εισαγωγή του στο σώμα. Ωστόσο, μπορεί να σχηματίσει διαλυτά σύμπλοκα με ορισμένα ιόντα του οργανισμού (πχ. κιτρικά, τρυγικά, ανθρακικά).

Η αδυναμία των νεφρών να εκκρίνουν το θόριο, ακόμα κι αν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο αίμα, μετά από ενδοφλέβια ένεση αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης του σε αδιάλυτη μορφή. Τα όργανα στα οποία συγκεντρώνονται μεγάλα ποσά θορίου μετά από ενδοφλέβια ένεση είναι το ήπαρ, η σπλήνα και ο μυελός των οστών. Αντίθετα, το θόριο, που εισήχθη με ενδομυϊκή ένεση στο σώμα πειραματόζωων εκκρίθηκε από τα ούρα σε ποσοστό

99 % μέσα σε 9 ημέρες, ενώ σε όσα εισήχθη ενδοτραχειακά ή με την αναπνοή συγκεντρώθηκε κυρίως στους πνεύμονες.

Η ραδιολογική τοξικότητα του θορίου συνδέεται άμεσα με τα ραδιενεργά χαρακτηριστικά του θορίου και των θυγατρικών του. Από το μητρικό θόριο μέχρι το σταθερό θυγατρικό μόλυβδο, στο οποίο καταλήγει η ραδιενεργός σειρά διάσπασης του θορίου (Εικόνα 2.1) σχηματίζονται 10 ισότοπα, τα οποία κατά τη διάσπαση τους εκπέμπουν κυρίως ακτινοβολία α- και β-. Η ραδιολογική τοξικότητα της αλυσίδας του θορίου εξαρτάται από το βαθμό διάσπασης, τη συγκέντρωση των επικίνδυνων μελών της σειράς και τα ενδιάμεσα χρονικά διαστήματα κατά τα στάδια της διεργασίας. Σημαντικότατη πηγή ακτινοβολίας είναι το ραδόνιο (Rn), το οποίο είναι το μοναδικό αέριο της σειράς. Ως αέριο εισέρχεται εύκολα στον οργανισμό μέσω της αναπνοής και εκπέμποντας ακτινοβολίας α- κατά τη διάσπαση του καθίσταται πολύ επικίνδυνο. Τέλος, εκτός από το ραδόνιο μεγάλα προβλήματα δημιουργεί το ράδιο και τα ισότοπα του, τα οποία επικάθονται κυρίως στα οστά.

2.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΟΡΙΟΥ

Μέσα στον προηγούμενο αιώνα οι χρήσεις του θορίου πέρασαν από τις μη πυρηνικές στις σχεδόν αποκλειστικά πυρηνικές, ενώ ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια παρουσιάζει η χρήση του θορίου ως πυρηνικού καυσίμου.

2.5.1 <u>Το θόριο στην πυρηνική τεχνολογία</u>

Η χρήση του θορίου ως πηγή πυρηνικής ενέργειας οφείλεται στη μετάπτωση του στο $^{233}_{92}Th$. Το θόριο είναι επωάσιμο υλικό, σε αντίθεση με το ουράνιο, το οποίο είναι σχάσιμο. Το φυσικό ουράνιο περιέχει πηγή νετρονίων το ισότοπο ^{235}U, σε αντίθεση με το θόριο, το οποίο δεν έχει ισότοπο που να εκπέμπει νετρόνια. Για αυτό, το θόριο που χρησιμοποιείται ως πυρηνικό καύσιμο σε πυρηνικούς αντιδραστήρες πρέπει να περιέχει ^{233}U ή ^{235}U σαν πηγή νετρονίων.

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες παρουσιάστηκε έντονη η ανάγκη στροφής προς άλλες πηγές παραγωγής ενέργειας, τόσο λόγω της παγκόσμιας αύξησης του πληθυσμού, όσο κι εξαιτίας του ορατού τέλους των μέχρι τώρα κύρια χρησιμοποιούμενων πηγών. Αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες νέες πηγές είναι η πυρηνική ενέργεια.

Ωστόσο, οι απόψεις για το αν η πυρηνική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια ερίζουν, εξαιτίας των κινδύνων, οι οποίοι ελλοχεύουν από τα πυρηνικά ατυχήματα ή από τη χρησιμοποίηση για μη ειρηνικούς σκοπούς. Η ζήτηση πυρηνικού καυσίμου δεν μπορεί να ικανοποιηθεί από τα υπάρχοντα αποθέματα ουρανίου. Ταυτόχρονα, είναι σημαντικό το πρόβλημα της επεξεργασίας και αναγέννησης του χρησιμοποιημένου καυσίμου. Η προσπάθεια εύρεσης της βέλτιστης λύσης οδήγησε στη χρησιμοποίηση διαφόρων τύπων πυρηνικών αντιδραστήρων με πολλά είδη καυσίμου[22].

Το παγκόσμιο ενδιαφέρον για το θόριο οφείλεται στο γεγονός ότι το ^{233}U είναι αποτελεσματικότερο καύσιμο από το ^{235}U ή το ^{239}Pu, γιατί η μέση παραγωγή νετρονίων κατά την επώαση είναι μεγαλύτερη. Τα πλεονεκτήματα του θορίου ως πυρηνικό καύσιμο είναι ότι έχει πολύ υψηλό σημείο τήξης και άρα δεν υφίσταται αλλαγές φάσης σε θερμοκρασίες κάτω των 1400 ^{o}C, καθώς και το γεγονός ότι το κυβικό του πλέγμα έχει μεγάλη αντοχή στην ακτινοβολία. Επιπλέον, οι ενώσεις του με το οξυγόνο, τον άνθρακα και άλλα στοιχεία είναι κατάλληλες για την παρασκευή πυρηνικού καυσίμου. Τέλος, ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι κανένα από τα ισότοπα, τα οποία παράγονται κατά τη διαδικασία επεξεργασίας και παραγωγής του πυρηνικού καυσίμου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή πυρηνικών όπλων.

2.5.2 <u>Το θόριο στην κατάλυση</u>

Έχει μελετηθεί η απευθείας μετατροπή του αερίου σύνθεσης (αέριο το οποίο περιέχει υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα) σε υγρά καύσιμα με τη χρήση καταλύτη ZSM – 5 υποκατεστημένου με κοβάλτιο και θόριο. Η προσθήκη του θορίου στον καταλύτη έχει οδηγήσει στην αύξηση της παραγωγής ολεφινών και στον σχηματισμό υγρών υδρογονανθράκων.

Για τη μελέτη της μετατροπής της μεθανόλης σε υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας ή κυκλικούς, έχει χρησιμοποιηθεί καταλύτης μορδενίτης και ZSM – 5, υποκατεστημένος με Be, Mg, Tl, Ce, Nd, Pb, Nb, Rh και Th. Η μελέτη έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός ενός νέου υδρογονάνθρακα επηρεάζεται από παράγοντες, οι οποίοι εξαρτώνται από τις χημικές και ενεργειακές ιδιότητες των κατιόντων που υποκαθιστούν το αρχικό ιόν στο ζεόλιθο και είναι σημαντικότεροι από εκείνους που αφορούν στο μέγεθος των κατιόντων αυτών[23].

Επίσης, υποκατεστημένοι με θόριο ζεολίθοι έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την παρασκευή αρωματικών ενώσεων (βενζολίου, φαινολών, ξυλενίου) από αέρια εξόδου διϋλιστηρίων[24], ενώ έχει μελετηθεί η επίδραση του οξειδίου του θορίου στις μαγνητικές και καταλυτικές ιδιότητες των ζεολίθων. Καταλυτικές μορφές θορίου έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη μελέτη της καταλυτικής ισομερείωσης και διάχυσης του n- επτανίου[25]. Τέλος, εκτός από τις προαναφερθείσες μορφές καταλυτών, έχουν μελετηθεί συστήματα με διεσπαρμένο ή εμποτισμένο θόριο, είτε οξείδιο του θορίου για τη μετατροπή αερίων σε ανώτερους υδρογονάνθρακες[26].

2.5.3 Χρήσεις στην ιατρική

Το θυγατρικό του θορίου $^{228}_{88}Ra$ είναι περισσότερο ραδιενεργό από το ράδιο. Έτσι, έχει χρησιμοποιηθεί στην καταπολέμηση του καρκίνου, για τη θεραπεία κακοηθών όγκων και αλλοιώσεων του δέρματος. Ωστόσο, η υψηλή ραδιολογική τοξικότητα του έχει περιορίσει την ιατρική και φαρμακευτική χρήση του θορίου και των θυγατρικών του.

2.5.4 Μανδύες αερίων

Θόριο έχει χρησιμοποιηθεί σε μανδύες αερίων υπό μορφή νιτρικού θορίου με 0.5 έως 1 % θειικό θόριο για την καλυτέρευση των μηχανικών ιδιοτήτων του πυρίμαχου οξειδίου κατά την καύση του μανδύα, καθώς και περίπου 1 % δημήτριο για την καλυτέρευση της ικανότητας εκπομπής. Κατά την πρώτη καύση του μανδύα έμενε ένας σκελετός από οξείδιο του θορίου, το οποίο μετά από θέρμανση έδινε ένα λαμπερό φως.

2.5.5 Ηλεκτρονικές λυχνίες

Αν τοποθετηθούν ηλεκτρόδια μεταλλικού θορίου σε λυχνία εκκένωσης, η οποία περιέχει ακάθαρτο αδρανές αέριο, το μέταλλο καταναλώνει πολύ γρήγορα το οξυγόνο και το άζωτο καθαρίζοντας έτσι το αδρανές αέριο. Η συσκευή αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με φωτοηλεκτρικό κελί για τη μέτρηση της έντασης μιας δέσμης ακτίνων –

Χ κατά τη χρήση της για θεραπευτικούς σκοπούς ή της υπεριώδους ακτινοβολίας κατά την υποβολή τροφίμων σε ακτινοβολία.

2.5.6 Κράματα

Κράμα βολφραμίου – θορίου περιεκτικότητας 0.8 έως 1.2 % σε θόριο έχει χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή τεχνητών νημάτων για ηλεκτρικές λυχνίες πυρακτώσεως. Μεταλλικό θόριο έχει χρησιμοποιηθεί σε κράματα μαγνησίου, τα οποία περιέχουν περίπου 3 % θόριο και 0.5 έως 1 % ζιρκόνιο. Αυτά τα κράματα έχουν πολύ υψηλή μηχανική αντοχή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 260 ^{o}C και έχουν πρακτική εφαρμογή στη βιομηχανία των αεροσκαφών και των πυραύλων, όπου είναι σημαντικός ο συνδυασμός μηχανικής αντοχής με μικρό βάρος. Μια ακόμη εφαρμογή του θορίου οφειλόμενη στις υψηλές μηχανικές αντοχές και στην αντίσταση κατά της διάβρωσης που προσδίδει σε μέταλλα αποτελεί το TD Nickel. Πρόκειται για κράμα νικελίου – θορίου, το οποίο περιέχει 2 % οξείδιο του θορίου διεσπαρμένο στη μάζα του νικελίου. Έχει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση, ακόμη και σε θερμοκρασίες της τάξης των 1300 ^{o}C[15].

2.6 ΤΟ Th ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

2.6.1 Συμπλοκοποίηση με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες

Τα ιόντα των ακτινιδών δημιουργούν ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς και άρα θεωρούνται ισχυρά οξέα. Αυτά τα ισχυρά οξέα των ακτινιδικών κατιόντων αντιδρούν εκλεκτικά με ισχυρές βάσεις, δηλαδή ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο και φθόριο ως δότες ηλεκτρονίων. Δέσμευση σε υδατικά μέσα λιγότερο δραστικών δοτών ηλεκτρονίων, όπως αζώτου και θείου κλπ, γίνεται μέσω σχηματισμού χηλικών ενώσεων. Στους ιοντικούς δεσμούς η ισχύς του δεσμού είναι ευθέως ανάλογη της αποτελεσματικής πυκνότητας φορτίου του μετάλλου. Η σειρά αυξανόμενης ισχύος συμπλοκοποίησης είναι:

$$Na^{+} << Ca^{2+} < AnO_2^{+} < An^{3+} < AnO_2^{2+} < An^{4+}$$ [27]

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, τα στερικά φαινόμενα και ο αριθμός των υπολειμματικών μορίων H_2O στη σφαίρα ένταξης επηρεάζουν πρωτογενώς τη δομή των

συμπλόκων. Ο συνολικός αριθμός ένταξης στη στερεή φάση ποικίλλει από 6 – 12 για 1:1 ακτινιδικά σύμπλοκα (AnL) και 2 – 8 για διοξο-ακτινιδικά σύμπλοκα. Όσον αφορά σε διαλύματα, εμφανίζονται αριθμοί ένταξης 8 – 9 για τις τρισθενείς ακτινίδες An(III), 7 – 8 για τις τετρασθενείς An(IV), 4 για τις πεντασθενείς $An(V)O_2^+$ και 6 για τις εξασθενείς ακτινίδες $An(VI)O_2^{2+}$ [28] . Σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας των ακτινιδών είναι εκείνα τα οποία το κατιόν βρίσκεται σε άμεση επαφή με τον υποκαταστάτη (πχ. με χουμικά οξέα, HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, F^-, καθώς και με άλλα καρβοξυλικά ανιόντα. Σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας σχηματίζονται όταν το κατιόν και το ανιόν συνδέονται μέσω γέφυρας (πχ. με ένα μόριο νερού) και όταν ο υποκαταστάτης είναι ασθενώς βασικός (πχ. Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-).

Οι επικρατούσες μορφές του ανόργανου θορίου στο θαλασσινό νερό σε pH 8 είναι υδρόξυ-[29] και ανθρακικά σύμπλοκα[30] [31] σε περίπου ισοδύναμες αναλογίες. Σε μη οργανικά διαλύματα το θόριο υδρολύεται ισχυρά σχηματίζοντας πολυυδρόξυ κολλοειδή σύμπλοκα. Επίσης, συνδέεται ισχυρά με ανθρακικά και φωσφορικά ανιόντα, με χουμικά οξέα, αιθύλενο-διάμινο-τετραοξικό οξύ (EDTA) και διαίθυλο-διάμινο-πενταοξικό οξύ (DTPA) (Πίνακας 2.4). Η διαλυτότητα του θορίου εξαρτάται από τη δομή του στερεού ThO_2. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του κρυσταλλικού ThO_2 είναι περίπου 10^{-15} M[32], πολύ χαμηλότερη από τις παρατηρούμενες στο θαλασσινό νερό συγκεντρώσεις των 10^{-12} M του ^{232}Th[33]. Σε αντίθεση, η παρατηρούμενη διαλυτότητα όλων των μορφών υδροξειδίων του θορίου ποικίλλει από 10^{-8} – 10^{-10} M, εξαιτίας της μετατροπής των ισχυρά κρυσταλλικών αυτών μορφών σε μικρότερα άμορφα κολλοειδή σχήματα κατά τη διάρκεια των διεργασιών διαλυτοποίησης[32].

Η προσρόφηση των ιόντων του θορίου σε επιφάνειες σωματιδίων είναι ισχυρά εξαρτημένη από το pH, με τα κατιόντα γενικά να εμφανίζουν αύξηση της προσρόφησης, αυξανομένου του pH. Ισοδύναμα, τα ανιόντα εμφανίζουν αύξηση της προσρόφησης σε σωματίδια όσο το pH μειώνεται. Για παράδειγμα, η μέγιστη προσρόφηση του Th(IV) σε πυριτικές επιφάνειες ξεκινά από pH 4 [34]

Σχετικά με τη δέσμευση του θορίου με οργανικά μόρια προς σύμπλοκες ενώσεις, γενικά υπάρχει η παραδοχή ότι ισχυρότερα σύμπλοκα σχηματίζονται με τα χουμικά οξέα[35] [36], καθώς και τα πολυσακχαριτικά οξέα[37] [38]. Εργαστηριακά πειράματα έχουν δείξει ότι η παρουσία χουμικών[39] και πολυσακχαριτικών οξέων σε κολλοειδή μορφή[40] οδηγεί σε ταχεία προσρόφηση του Th(IV) σε αιματίτη. Γενικά, το θόριο είναι ένα στοιχείο, το οποίο εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις σε κολλοειδείς μορφές στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι η προσρόφηση του θορίου εντείνεται σε

περιπτώσεις όπου οργανικά οξέα είναι ισχυρά συνδεδεμένα με επιφάνειες σωματιδίων (όπως ο αιματίτης και άλλα ορυκτά)[41 42]. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τιμές σταθερών σχηματισμού συμπλόκων του Th(IV) με οργανικά και ανόργανα μόρια.

Πίνακας 2.4: Τιμές pK_{a1} και σταθερές των συμπλόκων ενώσεων του Th με διάφορα ανιόντα βάση της αντίδρασης: $Th^{4+} + L^{n-} = ThL^{(4-n)+}$ [27]

Ανιόν	log β_1	log β_2	pK_{a1} (pK_{a2}) Οξέος
Οξικό οξύ	3.1		4.72
Βένζο-1,3-διόξολο-2,2-διφωσφονικό οξύ	16.4		1.9 (6.35)
Κατεχόλη, 1,2-διθδρόξυ-Βενζύνιο	5.5		9.3 (13.3)
$CDTA^{4-}$	25.6		2.4 (3.5)
Κιτρικό οξύ$^{3-}$	13.0		3.06
Cl^-	0.36		-7
CO_3^{2-}	11.0		6.3 (10.25)
DTPA	27.1		2.0 (2.6)
$EDTA^{4-}$	23.2		1.70 (2.6)
$EGTA^{4-}$	20.5		2.0 (2.66)
F^-	7.3	3.2	3.2
$HEDTA^{3-}$	17.0		2.51 (3.6)
HPO_4^{2-}	10.8	22.8	2.15 (7.2)
Χουμικά οξέα	10-11	15-17	4.5
IDA	9.69		2.6 (9.2)
Μαλονικό οξύ	7.58		2.85 (5.07)
NO_3^-	0.94	2.0	-1.4
NTA^{2-}	15.2		1.9 (2.5)
OH^-	10.2	20.0	14
Οξαλικό οξύ	9.3	18.2	1.2 (4.2)
SO_4^{2-}	3.67		-9 (2.0)
Σουκινικό οξύ	6.44		4.2

2.6.2 Οξειδωτικές βαθμίδες

Η ποικιλία των οξειδωτικών καταστάσεων (Πίνακας 2.5) των κατιόντων των στοιχείων της ομάδας των ακτινιδών και πιθανώς η ταυτόχρονη παρουσία των στοιχείων αυτών με διαφορετικό αριθμό οξείδωσης στο ίδιο διάλυμα δίνει τη δυνατότητα της πρόβλεψης της συμπεριφοράς των στοιχείων αυτό σε αλλαγές του pH, του E_h και της συγκέντρωσης των υποκαταστατών. Για κάποιου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος στοιχεία, όπως το Am(III), το Cm(III), το Th(IV) παρουσιάζεται μια μόνο οξειδωτική κατάσταση. Το ουράνιο μπορεί να βρίσκεται σε τετρασθενή μορφή σε αναγωγικά περιβάλλοντα και σε εξασθενή σε οξειδωτικά. Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων οξειδωτικών καταστάσεων των ακτινιδών εξαρτώνται από το pH, το E_h και την παρουσία αιωρούμενων στερεών. Κάθε οξειδωτική κατάσταση καθιστά διαφορετική χημική και γεωχημική συμπεριφορά για συγκεκριμένο στοιχείο. Γενικά, με αύξηση του pH ή/και του E_h ευνοούνται οι υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις

Πίνακας 2.5: Οι οξειδωτικές καταστάσεις ορισμένων στοιχείων της ομάδας των ακτινιδών στο θαλασσινό νερό σε pH = 8.2 και *I* = 0.7 m [29]

Ακτινίδα	Οξειδωτική Βαθμίδα
Th	**IV**
U	IV, **VI**
Np	IV, **V**, VI
Pu	III, **IV**, **V**, **VI**
Am	**III**
Cm	**III**

*οι πιο κοινές οξειδωτικές καταστάσεις υποδεικνύονται με έντονο χρώμα

2.6.3 Διαλυτότητα και υδρόλυση

Η διαλυτότητα των ακτινιδών εξαρτάται από παράγοντες, όπως το pH, η ευκολία στη συμπλοκοποίηση με διάφορους υποκαταστάτες (πχ. ανθρακικά, φωσφορικά, χουμικά συστατικά κλπ), προσρόφηση σε επιφάνειες ορυκτών, κολλοειδών και άλλων σωματιδίων στο θαλασσινό νερό[43]. Τα κατιόντα των στοιχείων της ομάδας των ακτινιδών δημιουργούν ισχυρές αλληλεπιδράσεις ιόντος – διπόλου με τα μόρια του νερού, με τις αλληλεπιδράσεις αυτές να εκτείνονται γύρω από τη σφαίρα υδρόλυσης. Η συνολική υδρόλυση

επηρεάζεται από το αποτελεσματικό φορτίο του ιόντος και τη διαθεσιμότητα των θέσεων ένταξης, ώστε να καταληφθούν από υποκαταστάτες.

Συγκεκριμένα, το θόριο, το οποίο βρίσκεται στην τετρασθενή οξειδωτική κατάσταση είναι ικανό να δημιουργήσει μονο- και πολυμερικά προϊόντα υδρόλυσης. Σε αραιά διαλύματα (≤ 10^{-4} M) και όσο το pH αυξάνει πάνω από 2 εμφανίζεται σε τρεις μορφές, $Th(OH)^{3+}$, $Th(OH)_3^+$ και $Th(OH)_4$ (Πίνακας 2.2)[31]. Τα τετρασθενή κατιόντα δεν σχηματίζουν εύκολα συμπλοκα με ανθρακικά, αφού τότε κυριαρχεί η αντίδραση υδρόλυσης, με σχηματισμό της πολύ διαλυτής ένωσης $Th(OH)_4$.

2.6.4 Προσρόφηση

Εφόσον τα ανθρακικά ανιόντα σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με τις ακτινίδες σε διάλυμα, αναμένεται ότι τα ανθρακικά ορυκτά θα αποτελούν κατάλληλες επιφάνειες ως προς την προσρόφηση των ακτινιδών σε αυτά. Ο πολύ σημαντικός ρόλος της προσρόφησης στην κινητικότητα και τη μεταφορά των ακτινιδών έχει επισημανθεί από πολλούς ερευνητές[44 45]. Αφού, λοιπόν, η προσρόφηση των ακτινιδών εξαρτάται από το φορτίο του κατιόντος, καθώς κι από στερικά φαινόμενα, άρα η ισχύς της προσρόφησης ακολουθεί την ίδια τάση με τη συμπλοκοποίηση. Σε ουδέτερα και βασικά μέσα, οι ακτινίδες αλληλεπιδρούν με τα υδρόξυ- τμήματα πολυπυριτικών οξέων, ένυδρα οξείδια σιδήρου, όπως επίσης και με υδρόξυ- επιφάνειες κολλοειδών υλικών. Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί, επίσης, να έχουν θετικά ή αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες ανάλογα με το pH.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ



3 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ

3.1 ΤΟ ΚΑΙΣΙΟ ΩΣ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Το καίσιο (^{133}Cs) ανακαλύφθηκε από τους γερμανούς χημικούς Robert Wilhelm Bunsen και Gustav Robert Kirchhoff το 1860, μέσω φασματοσκοπικής ανάλυσης μεταλλικού νερού[46]. Ονομάστηκε καίσιο (caesium ή cesium) από τη λατινική λέξη caesius, που σημαίνει μπλε ουρανός, εξαιτίας των μπλε γραμμών που παρατηρήθηκαν στο φάσμα του. Το ραδιενεργό καίσιο - 137 καθώς και άλλα ραδιονουκλίδια, που χρησιμοποιούνται στην πυρηνική ιατρική, ανακαλύφθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1930 από τους Glenn T. Seaborg και τη συνεργάτη του Margaret Melhase[47].

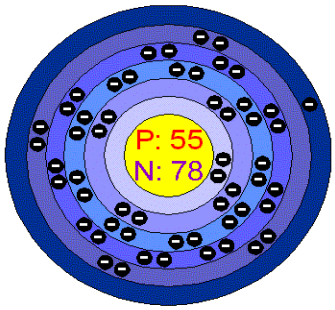
Το καίσιο (χημικό σύμβολο Cs) ανήκει στην ομάδα των αλκαλίων και είναι δυνατό να βρίσκεται στη φύση σταθερό (μη ραδιενεργό) ή ασταθές (ραδιενεργό) (Εικόνα 3.1).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112	113					

Lanthanides*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides **	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Εικόνα 3.1: Ο Περιοδικός Πίνακας των στοιχείων, όπου φαίνεται το Cs[19]

$1s^2$
$2s^2\ \ 2p^6$
$3s^2\ \ 3p^6\ \ 3d^{10}$
$4s^2\ \ 4p^6\ \ 4d^{10}$
$5s^2\ \ 5p^6$
$6s^1$



Εικόνα 3.2: Η δομή του καισίου[20]

Το ^{133}Cs, όπως άλλωστε και το ^{137}Cs, είναι ένα μαλακό, εύπλαστο, λευκό μέταλλο κι έχει τις συνήθεις φυσικοχημικές ιδιότητες των αλκαλίων (Πίνακας 3.1). Είναι ένα από τα τρία μέταλλα, μαζί με το γάλλιο (Ga) και τον υδράργυρο (Hg), τα οποία είναι υγρά κοντά στη θερμοκρασία δωματίου κι επίσης το πιο ηλεκτροθετικό αλκάλιο. Αντιδρά βίαια με το νερό και τον πάγο, ακόμη και σε θερμοκρασίες έως -116 ^{o}C, σχηματίζοντας υδροξείδιο του καισίου (CsOH). Η τελευταία ένωση είναι η γνωστότερη πιο ισχυρή βάση, η οποία προσβάλλει το γυαλί. Άλλες γνωστές ενώσεις του καισίου είναι το χλωριούχο (CsCl) και το νιτρικό καίσιο ($CsNO_3$), οι οποίες χρησιμοποιούνται στην παρασκευή άλλων χημικών.

Πίνακας 3.1: Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες του καισίου[23]

Ατομική Ακτίνα	3.34 Å
Ομοιοπολική Ακτίνα	2.35 Å
Κρυσταλλική Δομή	Κυβική 
Ηλεκτρονική Απεικόνιση	$1s^2$ $2s^22p^6$ $3s^23p^63d^{10}$ $4s^24p^64d^{10}$ $5s^25p^6$ $6s^1$
Ηλεκτρόνια ανά Ενεργειακό Επίπεδο	2, 8, 18, 18, 8, 1
Ιοντική Ακτίνα	1.67 Å
Πληρούμενο Τροχιακό	$6s^1$
Αριθμός Ηλεκτρονίων	55
Αριθμός Νετρονίων (στο πιο σταθερό νουκλίδιο)	78
Αριθμός Πρωτονίων	55
Οξειδωτική Κατάσταση	+1
Ηλεκτρόνια Σθένους	$6s^1$
Ηλεκτροχημικό Ισοδύναμο	4.9587 g $(amp\ hr)^{-1}$
Ηλεκταρνητικότητα (κατά Pauling)	0.79
Θερμότητα Τήξης	2.092 kJ mol^{-1}
Ιοντικό Δυναμικό	
Πρώτο	3.894 eV
Δεύτερο	25.1 eV
Δυναμικό Ηλεκτρονίων Σθένους	8.62 eV
Ατομικό Βάρος	132.9054 g mol^{-1}
Σημείο Ζέσης	944 K ή 671 °C ή 1240 °F
Σημείο Τήξης	301.59 K ή 28.59 °C ή 83.19 °F
Συντελεστής Γραμμικής Διαστολής	0.000097 cm $°C^{-1}$ (0°C)
Αγωγιμότητα	
Ηλεκτρική	0.0489 10^6 $(cm\ \Omega)^{-1}$
Θερμική	0.359 W $(cm\ K)^{-1}$
Πυκνότητα	1.873 g cm^{-3} στους 300 K
Περιγραφή	
Μαλακό - Λαμπερό - Ασημένιο Αλκάλιο	

Ενθαλπία Ατομοποίησης	78.2 kJ mol^{-1} στους 25°C
Ενθαλπία Τήξης	2.1 kJ mol^{-1}
Ενθαλπία Εξάτμισης	65.9 kJ mol^{-1}
Θερμότητα Εξάτμισης	67.74 kJ mol^{-1}
Μοριακός Όγκος	70.73 cm^3 mol^{-1}
Φυσική Κατάσταση (στους 20°C και 1atm)	Στερεό
Τάση Ατμών	2.5 kPa

Σήμερα, το καίσιο λαμβάνεται από το ορυκτο άλας $CsAlSi_2O_6$. Η εξόρυξη καθαρού καισίου είναι δύσκολη, εξαιτίας του γεγονότος ότι το καίσιο συνυπάρχει στο ορυκτό (στο κρυσταλλικό πλέγμα σωστότερα) μαζί με το ρουβίδιο (Rb), το οποίο είναι χημικά όμοιο με το καίσιο. Για να εξορυχθεί καθαρό καίσιο, το καίσιο και το ρουβίδιο, που συνυπάρχουν στο ορυκτό, συνθλίβονται και θερμαίνονται με θειούχα μέταλλα στους 650 ^oC, σχηματίζοντας ένα κράμα, που στη συνέχεια διαχωρίζεται με κλασματική απόσταξη. Το μεταλλικό καίσιο αντιδρά πολύ βίαια και γι' αυτό πωλείται στο εμπόριο με τη μορφή του αζιδίου του καισίου (CsN_3) [48]. Το καίσιο χρησιμοποιείται ως συλλέκτης (getter, scavenger) σε ηλεκτρονικές λυχνίες για τη δέσμευση του οξυγόνου. Επίσης, χρησιμοποιείται σε φωτοηλεκτρικά στοιχεία, όπως και ως καταλύτης στην υδρογόνωση οργανικών ουσιών. Η τιμή του σήμερα βρίσκεται στα 30 \$ g^{-1}.

3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΚΑΙΣΙΟΥ

Το καίσιο, ως αλκάλιο, παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το κάλιο. Έχει βρεθεί ότι και τα δύο προκαλούν υπερερεθισμό ακολουθούμενο από σπασμούς, αν βρεθούν σε ισοδύναμες ποσότητες στη διατροφή. Έρευνες έχουν δείξει ότι αντικαθιστώντας το κάλιο με καίσιο στη διατροφή πειραματοζώων (ποντικών) προκαλείται θάνατος μετά από 10 - 17 ημέρες. Εισπνοή καισίου μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στο άνω αναπνευστικό σύστημα. Εξάλλου, η εισπνοή υψηλών συγκεντρώσεων καισίου είναι εξαιρετικά καταστρεπτική για τους ιστούς των βλεννογόνων μεμβρανών, καθώς και για το αναπνευστικό σύστημα. Το καίσιο θεωρείται χημικό συστατικό ήπιας τοξικότητας όταν εισέρχεται στον οργανισμό από το στόμα (κατάποση) και προκαλεί ερεθισμό όταν έρθει σε επαφή με τα μάτια και το δέρμα (εμφάνιση αιχμών, φουσκάλων, μαύρων στιγμάτων). Όσον αφορά στις επιπτώσεις που προκαλούνται από χρόνια έκθεση, μέσω εισπνοής, κατάποσης, επαφής με το δέρμα και τα μάτια, εμφανίζονται δηλητηριάσεις ή δερματίτιδες, ενώ καρκινογενέσεις δεν έχουν παρατηρηθεί[49].

Οι κύριες ενώσεις του καισίου, που συναντώνται στο εμπόριο, είναι οι αλογονούχες ενώσεις του CsCl, CsBr, CsI, το CsOH και το $CsNO_3$. Έρευνες σε πειραματόζωα έχουν δείξει πως τοξικότερη όλων είναι το CsOH, που έχει και τη μικρότερη τιμή LD_{50} σε πειραματόζωα, σε ποντίκια, για τρόπους εισόδου από το στόμα (orl-LD_{50}) ή μέσω ενδοπεριτονιακής ένεσης (ipr- LD_{50}) και για διάστημα παρατήρησης 14 - 20 ημέρών (Πίνακας 3.2)[50]. Κατάποση όλων των παραπάνω ενώσεων του καισίου μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς στο στόμα και το λαιμό, με κίνδυνο διάτρησης του ισοφάγου ή του στομάχου.

Πίνακας 3.2: Τιμές LD_{50} ενώσεων καισίου

	orl- LD_{50} (mg/kg)	**ipr- LD_{50} (mg/kg)**
CsCl	2004	2004
CsI	2386	1400
CsOH	1026	100
$CsNO_3$	2390	1200

3.3 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ^{137}Cs ΚΑΙ ΤΗ ΡΑΔΙΟΛΟΓΙΚΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ

Το καίσιο έχει τα περισσότερα ισότοπα από κάθε άλλο στοιχείο, 32 στον αριθμό, με μαζικούς αριθμούς που ποικίλλουν από 114 έως 145 (Πίνακας 3.3). Η πιο κοινή μορφή ραδιενεργού καισίου είναι το καίσιο - 137 (^{137}Cs) και μια άλλη εξίσου κοινή μορφή το καίσιο - 134 (^{134}Cs). Όμως, το ^{137}Cs είναι πολύ πιο σημαντικό ισότοπο από ότι το αντίστοιχο 134 κι επίσης πολύ πιο χρήσιμο στη βιομηχανία, λόγω του ότι είναι ισχυρά ραδιενεργό.

Πίνακας 3.3: Τα σημαντικότερα ισότοπα του καισίου

Ισότοπο	**Χρόνος Ημιζωής**
Cs-126	1.6 λεπτά
Cs-129	1.3 μέρες
Cs-131	9.7 μέρες
Cs-132	6.4 μέρες
Cs-133	Σταθερό
Cs-134	2.1 χρόνια
Cs-134m	2.9 ώρες
Cs-135	2300000.0 χρόνια
Cs-136	13.2 μέρες
Cs-137	30.2 χρόνια
Cs-138	32.2 λεπτά
Cs-139	9.3 λεπτά

Το ^{137}Cs είναι το κυριότερο από τα προϊόντα σχάσεως, εξαιτίας του μεγάλου χρόνου ημιζωής του (είναι το μακροβιότερο από τα προϊόντα σχάσεως), που επιτρέπει την παραμονή του στο περιβάλλον για πολλά χρόνια, σε σχέση με την ποσότητα που απελευθερώνεται από την πηγή. Πολλοί επιστήμονες πιστεύουν ότι ακόμη και μετά 100 χρόνια από το Chernobyl (κυριότερη πηγή ^{137}Cs στο περιβάλλον), τουλάχιστον το 10 % του ^{137}Cs, που απελευθερώθηκε θα έχει παραμείνει στο περιβάλλον[51]. Είναι πηγή εξωτερικής και εσωτερικής έκθεσης του ανθρώπου στην ιοντίζουσα ακτινοβολία. Η κύρια δόση προκαλείται από τις ακτίνες γ-, ενέργειας περίπου 662 keV, οι οποίες εκπέμπονται από το θυγατρικό κατά τη διάρκεια της σχάσης ^{137}Cs > ^{137}Ba. Το ^{137}Cs διασπείρεται σε όλο το σώμα και συσσωρεύεται στα αρτηριακά τοιχώματα και στα επινεφρίδια. Σε υψηλές δόσεις (>4.5 Gy) προκαλεί άμεση απλασία του νωτιαίου μυελού, ενώ σε χαμηλότερες δόσεις παρατηρείται εμφάνιση καρκινικών όγκων.

Χρησιμοποιείται σε μικρές ποσότητες για τη βαθμονόμηση των συσκευών ανίχνευσης ραδιενέργειας, όπως των μετρητών Geiger - Mueller. Σε μεγαλύτερες ποσότητες χρησιμοποιείται στην πυρηνική ιατρική, σε συσκευές ακτινοβολίας για τη θεραπεία του καρκίνου[52]. Τέλος, το ^{137}Cs χρησιμοποιείται σε μετρητές ροής υγρών στη βιομηχανία, καθώς και σε άλλες βιομηχανικές συσκευές, που μετρούν την πυκνότητα των υλικών, όπως του χαρτιού, των φωτογραφικών φιλμ ή των φύλλων μετάλλου[53].

3.4 ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΣΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ^{137}Cs

Η Επιτροπή Διευθέτησης Πυρηνικών των Η.Π.Α. (U.S. Nuclear Regulatory Commision, NRC) έχει θεσπίσει περιορισμούς στην επαγγελματική έκθεση σε ^{137}Cs, που συμπεριλαμβάνουν Όριο Συγκέντρωσης στον Αέρα (Derived Air Concentrations, DACs) 6 x 10^{-8} μCi mL^{-1} και Ετήσιο Όριο Πρόσληψης (Annual Limits on Intake, ALIs) λόγω επαγγελματικής έκθεσης 200 μCi [54 55].

Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (U.S. Environmental Protection Agency, EPA) έχει προσδιορίσει τους Συντελεστές Διακινδύνευσης για Καρκινογένεση (Carcinogenicity-slope factors lifetime risk) ανά pCi τροφικώς προσλαμβανόμενου ^{137}Cs σε 3.04 x 10^{-11} για το νερό, 3.74 x 10^{-11} για την τροφή και 4.33 x 10^{-11} για το έδαφος ενώ ο αντίστοιχος συντελεστής ανά pCi εισπνεόμενου ^{137}Cs έχει προσδιοριστεί σε 1.19 x 10^{-11} [55].

Όρια μέγιστης συγκέντρωσης ενεργότητας ^{137}Cs έχουν θεσπιστεί και για επιμέρους περιβαλλοντικά συστήματα. Αναφέρεται ενδεικτικά ότι το μέγιστο επιτρεπόμενο επίπεδο συγκέντρωσης για τα νερά των ποταμών είναι 5.50×10^5 Bq m^{-3} [56].

3.5 ΠΗΓΕΣ ^{137}Cs ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Υπάρχουν τρεις κύριοι τρόποι, στους οποίους οφείλεται η διασπορά του ^{137}Cs και ^{134}Cs στο περιβάλλον, κι αυτοί είναι οι δοκιμές πυρηνικών όπλων, η απόρριψη υγρών αποβλήτων από πυρηνικούς αντιδραστήρες και τέλος τα διάφορα ατυχήματα, που έχουν συμβεί κατά καιρούς (Three Mile Island, Chernobyl)[57].

Όσον αφορά στην κατάσταση του θαλάσσιου περιβάλλοντος του πλανήτη, η συνολική ενεργότητα ^{137}Cs το έτος 2000 εκτιμήθηκε σε 0.35 EBq, η συνεισφορά της παγκόσμιας ραδιενεργού επίπτωσης των πυρηνικών δοκιμών σε 69%, εκείνη της τοπικής ραδιενεργού επίπτωσης σε 21%, η συνεισφορά των εγκαταστάσεων επανεπεξεργασίας πυρηνικών καυσίμων σε 7%, και η συνεισφορά του πυρηνικού ατυχήματος στο Chernobyl σε 3% [58].

Στον Πίνακας 3.4 καταγράφεται η κατανομή των ενεργοτήτων ^{137}Cs στο θαλάσσιο περιβάλλον του πλανήτη κατά το έτος 2000 και η συνεισφορά κάθε μιας από τις πηγές σε διαφορετικές περιοχές Γεωγραφικού Πλάτους.

Πίνακας 3.4: Εκτιμώμενη κατανομή συγκεντρώσεων ενεργότητας ^{137}Cs στο θαλάσσιο περιβάλλον του πλανήτη κατά το έτος 2000[58]

	Αρκτικός και Ατλαντικός Ωκεανός					Ινδικός και Ειρηνικός Ωκεανός			Παγκόσμιος Ωκεανός
Γεωγραφικό Πλάτος (°)	**Παγκόσμια Ραδιενεργός Επίπτωση (PBq)**	**Τοπική Ραδιενεργός Επίπτωση (PBq)**	**Επεξεργασία Πυρηνικών Αποβλήτων (PBq)**	**Ατύχημα Chernobyl (PBq)**	**Υποσύνολο Α (PBq)**	**Παγκόσμια Ραδιενεργός Επίπτωση (PBq)**	**Τοπική Ραδιενεργός Επίπτωση (PBq)**	**Υποσύνολο Β (PBq)**	**Σύνολο (PBq)**
N 90 - 30	46.1	0.0	23.5	11.5	81.1	46.7	0.0	46.7	127.8
N 30 – 0	19.7	0.0	0.0	0.0	19.7	50.6	36.0	86.6	106.3
S 0 – 30	6.6	0.0	0.0	0.0	6.6	26.4	36.0	62.4	69.0
S 30 – 90	10.9	0.0	0.0	0.0	10.9	34.2	0.0	34.2	45.1
Σύνολο	83.4	0.0	23.5	11.5	118.4	157.8	72.0	229.8	348.2

Πίνακας 3.5: Συνολική εισροή ^{137}Cs στον θαλάσσιο περιβάλλον του πλανήτη λόγω Παγκόσμιας Ραδιενεργού Επίπτωσης έως το 2000[58]

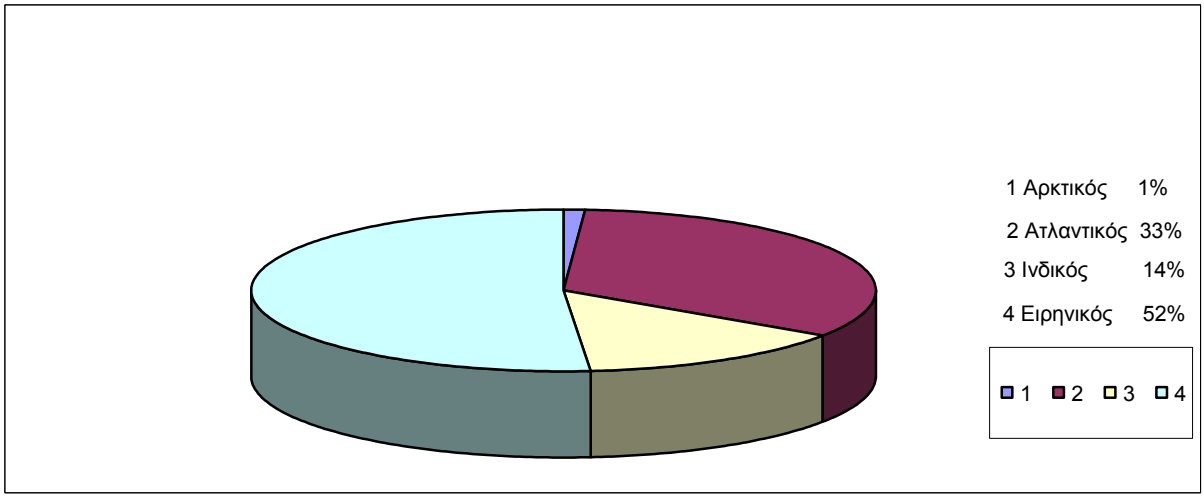
Γεωγραφικό Πλάτος (°)	**Αρκτικός Ωκεανός (PBq)**	**Ατλαντικός Ωκεανός (PBq)**	**Ινδικός Ωκεανός (PBq)**	**Ειρηνικός Ωκεανός (PBq)**	**Παγκόσμιος Ωκεανός (PBq)**	**Εμβαδόν Επιφάνειας (x 10^{12} m^2)**
N 90 – 60	7.4	16.3	0.0	2.1	25.8	17.2
N 60 – 30	0	91.7	0.0	114.6	206.2	46.8
N 30 – 0	0	49.3	21.3	105.3	175.8	90.6
S 0 – 30	0	16.5	23.4	42.6	82.4	98.0
S 30 – 60	0	24.6	36.0	41.3	101.9	88.2
S 60 – 90	0	2.7	3.4	4.8	10.9	20.4
Σύνολο	7.4	201.1	84.0	310.6	603.0	361.1

3.5.1 Δοκιμές πυρηνικών όπλων

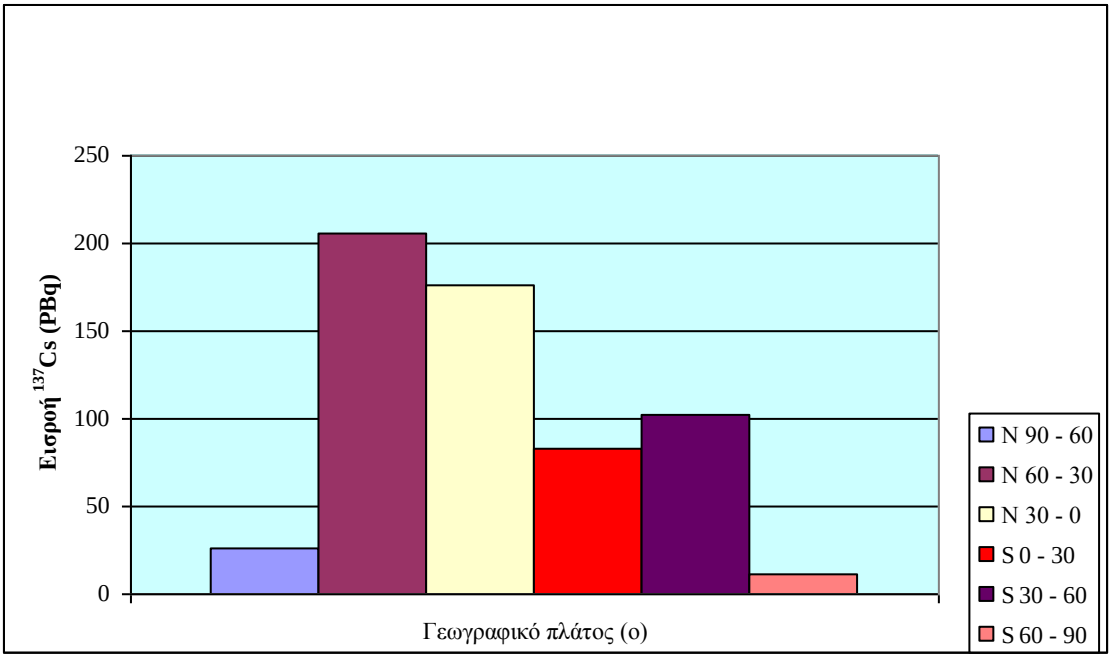
Οι δοκιμές των πυρηνικών όπλων ξεκίνησαν περί το 1945 στο Νέο Μεξικό των ΗΠΑ και είχαν αποτέλεσμα την Παγκόσμια Ραδιενεργό Επίπτωση (Global Fallout). Με εξαίρεση τη Γαλλία και την Κίνα που τις συνέχισαν έως το 1981, οι επίγειες πυρηνικές δοκιμές, των οποίων ο συνολικός αριθμός ξεπερνά τις 520, σταμάτησαν το 1963 οπότε αντικαταστάθηκαν από τις υπόγειες, οι οποίες συνεχίζονται μέχρι σήμερα, με πολύ μικρότερη όμως επιβάρυνση των οικοσυστημάτων με ^{137}Cs[59]. Ποσοστό άνω του 90% της συνολικής ραδιενεργού ρύπανσης του πλανήτη με ^{137}Cs, παρήχθη την περίοδο έντασης των δοκιμών, μεταξύ 1945 και 1962 [125].

Η παγκόσμια ραδιενεργός επίπτωση των πυρηνικών δοκιμών απετέλεσε για το περιβάλλον σημαντική πηγή ^{137}Cs, αλλά επιβάρυνε κυρίως το βόρειο ημισφαίριο του πλανήτη στην ατμόσφαιρα του οποίου εισήγαγε, συνολικά, ποσότητα ^{137}Cs ενεργότητας της τάξης των 7.4×10^{17} Bq[60]. Μετά το 1962, οπότε έληξε η περίοδος έντασης των δοκιμών, η σχετική συνεισφορά της παγκόσμιας ραδιενεργού επίπτωσης των πυρηνικών δοκιμών στη συνολική ποσότητα ^{137}Cs στο περιβάλλον μειώνεται, λόγω της φυσικής του διάσπασης[118]. Λόγω της χωρικής κατανομής των πυρηνικών δοκιμών και σειράς μετεωρολογικών παραγόντων, τα ποσά ^{137}Cs που εισήλθαν στην τροπόσφαιρα, επιβάρυναν ιδιαίτερα, την εύκρατη ζώνη του βορείου ημισφαιρίου του πλανήτη (40^oN – 50^oN)[59], στην οποία συμπεριλαμβάνεται η ειδικότερη κι ευρύτερη περιοχή μελέτης. Η χωρική και χρονική κατανομή των πυρηνικών δοκιμών συνετέλεσε στην ευρεία διασπορά του ^{137}Cs της παγκόσμιας ραδιενεργού επίπτωσης και στην αποφυγή δημιουργίας υψηλών τοπικά συγκεντρώσεων ενεργότητας[121].

Στον Πίνακας 3.5 καταγράφεται η συνολική εισροή ^{137}Cs στο θαλάσσιο χώρο του πλανήτη λόγω της Παγκόσμιας Ραδιενεργού Επίπτωσης των δοκιμών των πυρηνικών όπλων, ανά θαλάσσια περιοχή και ανά ζώνη Γεωγραφικού Πλάτους. Στην Εικόνα 3.3 απεικονίζεται διαγραμματικά η σχετική επιβάρυνση συνιστωσών του πλανητικού θαλάσσιου χώρου με ^{137}Cs λόγω της Παγκόσμιας Ραδιενεργού Επίπτωσης των δοκιμών των πυρηνικών όπλων. Στην Εικόνα 3.4 απεικονίζεται διαγραμματικά ο γεωγραφικός καταμερισμός κατά ζώνη Γεωγραφικού Πλάτους της επιβάρυνσης με ^{137}Cs του θαλάσσιου περιβάλλοντος του πλανήτη και προκύπτει η δυσανάλογα υψηλή εισροή ^{137}Cs στην γεωγραφική ζώνη που συμπεριλαμβάνεται η ειδικότερη και ευρύτερη περιοχή μελέτης.



Εικόνα 3.3: Διαγραμματική απεικόνιση εισροών ^{137}Cs σε συνιστώσες του θαλάσσιου περιβάλλοντος του πλανήτη λόγω της Παγκόσμιας Ραδιενεργού Επίπτωσης των πυρηνικών δοκιμών έως το 2000[58]



Εικόνα 3.4: Διαγραμματική απεικόνιση γεωγραφικού καταμερισμού εισροών ^{137}Cs στο θαλάσσιο περιβάλλον του πλανήτη λόγω της Παγκόσμιας Ραδιενεργού Επίπτωσης των πυρηνικών δοκιμών, έως το έτος 2000[58]

3.5.2 Ελεγχόμενη απόρριψη υγρών αποβλήτων από πυρηνικούς αντιδραστήρες και μονάδες επεξεργασίας πυρηνικών καυσίμων

Η διαχείριση των στερεών, υγρών κι αέριων ραδιενεργών αποβλήτων από πυρηνικούς αντιδραστήρες και μονάδες επανεπεξεργασίας πυρηνικών καυσίμων, η οποία παραμένει άλυτος επιστημονικός και τεχνολογικός γρίφος και ελκυστική πρόκληση για τη διεθνή ερευνητική κοινότητα, έχει οδηγήσει στην εισροή μεγάλων ποσοτήτων ^{137}Cs σε θαλάσσιες περιοχές του πλανήτη[61 62 63 64].

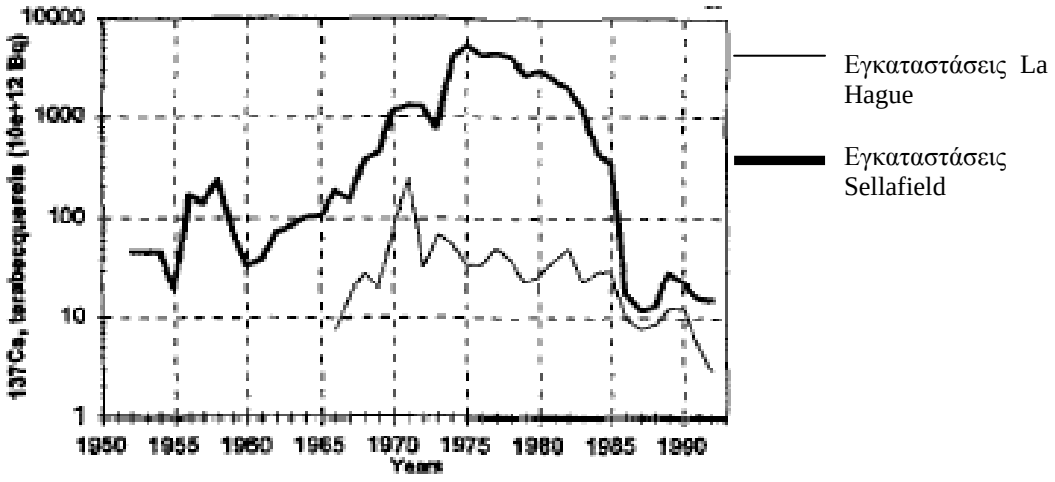
Αποτελούν σημειακές πηγές και είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε "τοπικά" υψηλές τιμές συγκέντρωσης ενεργότητας ^{137}Cs[121]. Προσθέτουν ετήσια δόση της τάξης των 10 μSv στον μέσο κάτοικο του πλανήτη[59]. Η σχετική σπουδαιότητα του ^{137}Cs στα ραδιενεργά απόβλητα μειώνεται με το χρόνο, λόγω του σχετικά μικρού χρόνου φυσικού υποδιπλασιασμού του. Για παράδειγμα, ενώ αρχικά σε καταναλωθέν πυρηνικό καύσιμο, το ^{137}Cs αντιστοιχεί στο 33% της ολικής ραδιενέργειας, 300 χρόνια αργότερα αντιστοιχεί μόλις στο 6% αυτής[65 66 118].

Η σχετική επιβάρυνση σε ^{137}Cs από τη διαχείριση ραδιενεργών αποβλήτων για το Αιγαίο ή το Ιόνιο Πέλαγος εκτιμάται ως ασήμαντη, λόγω απουσίας σχετικών εγκαταστάσεων στην ευρύτερη περιοχή[67 68]. Για μερικές από τις πλέον επιβαρυμένες με ^{137}Cs θαλάσσιες περιοχές του πλανήτη, όπως η Θάλασσα Κάρα, η Θάλασσα Μπάρεντς, η Θάλασσα Σκάγκερρακ, το Αγγλικό Κανάλι και άλλα θαλάσσια περιβάλλοντα που γειτνιάζουν με παράκτιες περιοχές, οι οποίες διαθέτουν εγκαταστάσεις επανεπεξεργασίας πυρηνικών καυσίμων όπως η La Hague στη Γαλλία και η Sellafield στην Αγγλία, οι εγκαταστάσεις αυτές αλλά και η απ` ευθείας απόρριψη ραδιενεργών αποβλήτων, υπήρξαν η κύρια πηγή ^{137}Cs[69 70 71 72 73 74 75 76].

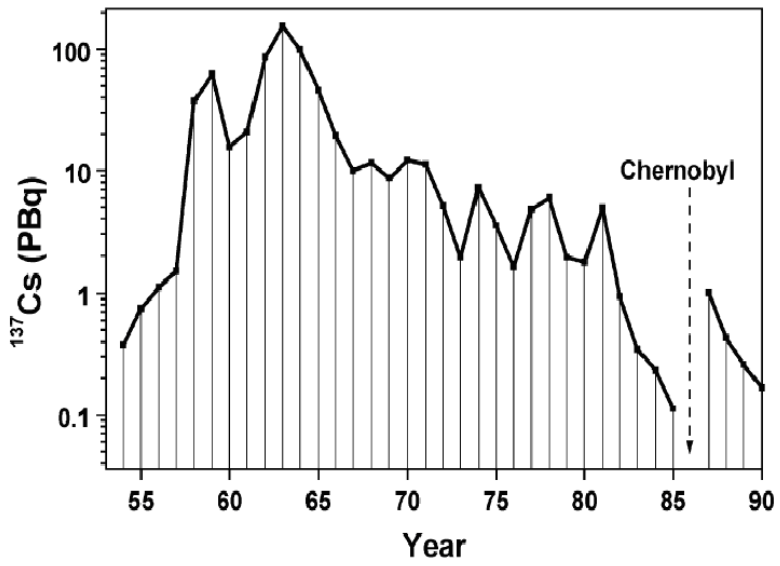
Για παράδειγμα, χαμηλού ραδιενεργού φορτίου απόβλητα απορρίπτονταν από την πυρηνική μονάδα Sellafield στο Ηνωμένο Βασίλειο στη θάλασσα της Ιρλανδίας από το 1950. Το ίδιο απόβλητο είχε παράλληλα 15 φορές υψηλότερη συγκέντρωση σε ^{137}Cs, σε σχέση με το βραχύβιο ισότοπο ^{134}Cs. Το ποσό του ^{137}Cs, που ελευθερώθηκε ως το 1990, υπολογίζεται σε πάνω από 4 x 10^{16} Bq [77]. Στα πρόσφατα χρόνια, όμως, τα επίπεδα εκπομπής ^{137}Cs στο περιβάλλον έχουν μειωθεί σημαντικά [78]. Πρέπει να υπογραμιστεί ότι απόβλητα από διάφορες πηγές, διαφόρων μονάδων, διαφέρουν σημαντικά σε ραδιενεργό περιεχόμενο[66]. Για παράδειγμα, στην πυρηνική μονάδα Loviisa στη Φιλανδία η

ενεργότητα του ^{137}Cs διαφέρει σημαντικά στη μονάδα διαχείρισης υδάτων και στον εξατμιστήρα αποβλήτων (διαφορά 6 x 10^5 Bq l^{-1})[79].

Στην Εικόνα 3.5 απεικονίζεται η χρονική εξέλιξη των απορροών ^{137}Cs στο θαλάσσιο περιβάλλον που γειτνιάζει με τις εγκαταστάσεις επανεπεξεργασίας πυρηνικών καυσίμων Sellafield Αγγλίας και La Hague Γαλλίας. Η Εικόνα 3.6 αποτελεί διαγραμματική απεικόνιση της χρονικής εξέλιξης της συνολικής ετήσιας εισροής ^{137}Cs στο Βόρειο Ημισφαίριο μεταξύ 1955 και 1990.



Εικόνα 3.5: Συγκριτική απεικόνιση ετήσιων απορροών ^{137}Cs στο θαλάσσιο περιβάλλον από εγκαταστάσεις επεξεργασίας πυρηνικών καυσίμων Sellafield Αγγλίας και La Hague Γαλλίας[62]



Εικόνα 3.6: Χρονική εξέλιξη ετήσιας εισροής ^{137}Cs στο Βόρειο Ημισφαίριο μεταξύ 1955 και 1990[80]

3.5.3 Εκπομπές από ατυχήματα

Η συμβολή των ατυχημάτων σε πυρηνικές μονάδες, στην απελευθέρωση ^{137}Cs στο περιβάλλον είναι κατά μέσον όρο, πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη από εκείνη των πυρηνικών δοκιμών[81]. Τα πυρηνικά ατυχήματα αποτελούν σημειακές πηγές ^{137}Cs και είναι δυνατόν να οδηγήσουν μόνο τοπικά σε υψηλές τιμές συγκέντρωσης ενεργότητας[82]. Σε επίπεδο πλανήτη η συνεισφορά τους στην εισροή ^{137}Cs είναι περιορισμένη. Στο σοβαρότερο πυρηνικό ατύχημα, στο Chernobyl το 1986, απελευθερώθηκαν (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση), (8.5 ± 2.6) x 10^{16} Bq ^{137}Cs[83 100], ποσότητα που είναι 40 φορές μικρότερη, σε σχέση με εκείνη των πυρηνικών δοκιμών[84]. Ειδική υποπερίπτωση δυνητικής διαρροής ^{137}Cs στο περιβάλλον λόγω πυρηνικού ατυχήματος αποτελούν τα πυρηνοκίνητα υποβρύχια και τα μεταφέροντα ραδιενεργά υλικά σκάφη[85 86].

Πιο συγκεκριμένα, η ραδιενεργός επίπτωση (fallout) από το ατύχημα του Chernobyl εμφανίστηκε στις περισσότερες περιοχές, εξαιτίας των βροχοπτώσεων κατά την πρώτη εβδομάδα μετά την πρώτη έκρηξη[87]. Μεταγενέστερες έρευνες έδειξαν ότι η ένταση των βροχοπτώσεων κατά τη διάρκεια της επίπτωσης μπορεί να έχει αξιοσημείωτο αποτέλεσμα στο βάθος διασποράς του ^{137}Cs στο έδαφος[88]. Η επίπτωση του ^{137}Cs σε δείγματα εδάφους σε μια ακτίνα 30 km από τον πυρηνικό αντιδραστήρα ήταν περίπου 10^{10} Bq m^{-2}. Επιπρόσθετα, οι τοπικοί άνεμοι και βροχοπτώσεις, που επικρατούσαν στην περιοχή, είχαν ως αποτέλεσμα μεγάλες διαφορές στα προβλεπόμενα επίπεδα περιβαλλοντικής ραδιενέργειας από την ραδιενεργό επίπτωση (fallout)[89].

Επιπλέον, έχει υπολογιστεί ότι το ^{137}Cs, που απομονώθηκε από ανώτερους μύκητες σε περιοχές της Νορβηγίας[90], όπως και μια αύξηση του ^{137}Cs σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες, οφείλονται στο ατύχημα του Chernobyl[91]. Άλλα παραδείγματα είναι η ανίχνευση ελαφρώς αυξημένων συγκεντρώσεων ^{137}Cs σε είδη μανιταριών στη Βαυαρία και η αύξηση κατά 50% της ολικής ισοδύναμης δόσης ακτινοβολίας σε ένα πληθυσμό ενηλίκων στη βορειοανατολική Πολωνία[92]. Το γενικό συμπέρασμα είναι πως οι συγκεντρώσεις ^{137}Cs, που αποδίδονται στο ατύχημα του Chernobyl, αυξήθηκαν μόνο τοπικά και ανάλογα με την ακτίνα από τον κατεστραμμένο πυρηνικό αντιδραστήρα της μονάδας.

Η ποσότητα του ^{137}Cs που απελευθερώνεται στο περιβάλλον, καθορίζει το βαθμό επικινδυνότητας του πυρηνικού ατυχήματος, διότι η διαρροή ^{137}Cs συνδέεται με βλάβη στην καρδιά του αντιδραστήρα. Από τα 14 σοβαρά πυρηνικά ατυχήματα που σημειώθηκαν κατά την διάρκεια της ιστορίας της χρήσης της πυρηνικής ενέργειας και στα

οποία συνέβη βλάβη στην καρδιά του αντιδραστήρα, έκλυση σημαντικής ποσότητας ^{137}Cs παρατηρήθηκε στα ατυχήματα στο Windscale στην Αγγλία το 1957 και στο Chernobyl στην Ουκρανία το 1986. Δευτερεύουσας σημασίας πυρηνικά ατυχήματα χαρακτηρίστηκαν τα ατυχήματα στο Three-Mile Island των ΗΠΑ το 1979, στο Saint Laurent της Γαλλίας το 1980, στο Vandellos της Ισπανίας το 1989, στο Sosnowy Bor της Ρωσίας το 1992 καθώς και η πτώση του δορυφόρου Transit 5BN-3 και του SNAP 9A στον Ινδικό ωκεανό το 1964[93 94 95 96 97 98]. Επιπλέον, το ^{137}Cs που αποδεσμεύεται στο περιβάλλον ύστερα από πυρηνικό ατύχημα, παρουσιάζει αυξημένη κινητικότητα σε υδάτινα οικοσυστήματα σε σχέση με εκείνο των πυρηνικών δοκιμών[99].

3.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΤΥΧΗΜΑΤΟΣ ΤΟΥ CHERNOBYL ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΘΑΛΑΣΣΑ

Στο διάστημα 26 Απριλίου με 1 Ιουνίου 1986 η έκρηξη, που εκδηλώθηκε στον αντιδραστήρα 4 του Chernobyl και η φωτιά, που ακολούθησε την έκρηξη, οδήγησε σε εκλύσεις ενός ευρέου φάσματος ραδιονουκλιδίων από το ραδιενεργό νέφος. Κατά τη διάρκεια των επόμενων ημερών διάφορες περιοχές μεγάλης έκτασης στη Μεσόγειο θάλασσα δέχτηκαν την επίδραση της ραδιενεργού επίπτωσης (fallout). Απελευθερώθηκαν περίπου 11 EBq ραδιενεργών συστατικών στο περιβάλλον[100], ενώ συνολικά αποτέθηκαν στη Μαύρη Θάλασσα 2400 TBq ^{137}Cs, ποσότητα που αντιπροσωπεύει το 20 – 40 % του ^{137}Cs που απελευθερώθηκε από τον κατεστραμμένο αντιδραστήρα. Η αντίστοιχη τιμή για το Αιγαίο Πέλαγος ήταν 530 TBq, για το Ιόνιο, για μια περιοχή 50 km μακριά από τις ακτές, 40 TBq, ενώ για την Αδριατική 1000 TBq[112]. Για περισσότερο από 10 χρόνια μετά το ατύχημα, η περιοχή του πυρηνικού αντιδραστήρα του Chernobyl ήταν η κυριότερη επίγεια χρόνια πηγή ρύπανσης της Μαύρης Θάλασσας, μέσω των ποταμών Pripyat και Dnieper. Εξαιτίας του ότι οι ποταμοί αυτοί εκρέουν στη Μαύρη Θάλασσα μεταφέρουν, μέσω των διεργασιών απορροής, ιζήματα ρυπαίνοντας τη βορειοδυτική Μαύρη Θάλασσα. Έτσι, το ^{137}Cs επαναιωρείται και υπολογίζεται πως ποσότητα 250 TBq παραμένει στην επιφάνεια και διασπείρεται σε βάθη από 0 έως 50 m, περνώντας στο Αιγαίο Πέλαγος, μέσω της θάλασσας του Μαρμαρά και του στενού των Δαρδανελίων.

Η ταχύτητα απορροής του ^{137}Cs στη Μαύρη Θάλασσα, σε βάθος 0 έως 50 m για τα έτη 1987 - 1993 υπολογίζεται από τη σχέση:

$$v = 25.5e^{-0.103t}$$ [100]

όπου v η ταχύτητα εκροής του ^{137}Cs σε TBq / χρόνο
και t ο χρόνος σε χρόνια

Συνεπώς, η Μαύρη Θάλασσα ανεφέρεται ως σημείο κλειδί της ραδιενεργού ρύπανσης του Αιγαίου Πελάγους (ανατολική Μεσόγειος). Σύμφωνα με κάποιες μετρήσεις, κατά τη διάρκεια του 1993 εκφορτώθηκαν στο Αιγαίο περίπου 48 TBq ^{137}Cs[101]. Λαμβάνοντας υπόψη και την Αδριατική, όπου όλοι οι πυρηνικοί αντιδραστήρες της περιοχής, κυρίως της Ιταλίας, έκλεισαν το 1987, πολύ μικρές ποσότητες ραδιενεργών συστατικών συνέχιζαν να απελευθερώνονται και να εκρέουν, μέσω του ποταμού Ρο, σε αυτή. Εκτός, όμως, από τις παραπάνω κύριες πηγές ρύπανσης της ανατολικής Μεσογείου, προστίθενται και μελλοντικές πηγές, όπως η κατασκευή νέου πυρηνικού εργοστασίου στο Akkuyu στα τουρκικά παράλια και σε περιοχή της Αλβανίας.

3.6.1 <u>Γενικά ωκεανογραφικά χαρακτηριστικά της Μεσογείου θαλάσσης</u>

Σύμφωνα με αποτελέσματα διαφόρων μελετών, η εκροή ραδιενεργών συστατικών από πυρηνικές μονάδες της περιοχής της Ουκρανίας συμβαίνει μέσω των ποταμών Dnieper, Dniester και Danube στη Μαύρη Θάλασσα. Επειδή το Αιγαίο Πέλαγος γειτνιάζει από τα Βόρεια με τη Μαύρη Θάλασσα, μέσω του στενού των Δαρδανελλίων, υδάτινες μάζες ανταλλάσσονται μέσω της επιφανειακής κυκλοφορίας μεταξύ των δυο λεκανών (Αιγαίου και Μ. Θάλασσας). Το βόρειο Αιγαίο είναι η περιοχή του Αιγαίου Πελάγους, όπου τα ύδατα της Μαύρης Θάλασσας αντιδρούν με τα θαλάσσια ύδατα του Αιγαίου, μέσω του στενού των Δαρδανελλίων, κι έτσι τα ραδιενεργά συστατικά διασπείρονται στη Μεσόγειο. Ο κατά προσέγγιση ετήσιος μέσος όρος της ανταλλαγής υδάτων, μέσω ρευμάτων, από τη Μαύρη Θάλασσα στο Αιγαίο είναι περίπου 400 km^3. Η ποσότητα αυτή είναι απειροελάχιστη σε σχέση με το συνολικό όγκο νερού του Αιγαίου (900000 km^3) ή του βορείου Αιγαίου, που υπολογίζεται περίπου στα 26000 km^3. Η κύρια μεταφορά των εν λόγω υδάτινων μαζών πραγματοποιείται με τη βοήθεια ρευμάτων, μέσω των Δαρδανελλίων, ένα στενό κανάλι 90 μόλις μέτρων μέγιστου βάθους. Η μεταφορά των υδάτων γίνεται με ταχύτητες, που κυμαίνονται από 10 έως 50 cm s^{-1}. Η μέγιστη ταχύτητα, που έχει αναφερθεί στην περιοχή είναι 300 cm s^{-1}. Συνεπώς, το επιφανειακό στρώμα των υδάτων της περιοχής του βορείου Αιγαίου επηρεάζεται άμεσα από τη ροή των υδάτων της Μαύρης Θάλασσας.

Το επιφανειακό στρώμα των υδάτων της Μαύρης Θάλασσας χαρακτηρίζεται από χαμηλές τιμές αλατότητας (29 ‰ η ελάχιστη), πράγμα το οποίο σημαίνει υψηλή σταθερότητα των

συνθηκών πλευστότητας. Στη συνέχεια, το επιφανειακό στρώμα (0 - 50 m) περνά, μέσω του στενού των Δαρδανελλίων, στο Αιγαίο Πέλαγος. Οι φυσικοχημικές συνθήκες έξω από το στενό των Δαρδανελλίων είναι εντελώς διαφορετικές. Το νερό χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές αλατότητας, που κυμαίνονται από 31 - 39 ‰, μεγαλύτερα βάθη και δυνατότερα ρεύματα, κυρίως τους ψυχρούς μήνες[102].

3.6.2 Διασπορά του ^{137}Cs στη Μαύρη Θάλασσα - Ουκρανία

Ποσότητα 11 EBq ραδιενεργών συστατικών απελευθερώθηκε στο περιβάλλον, μετά το ατύχημα στον πυρηνικό αντιδραστήρα του Chernobyl, στις 26 Απριλίου 1986[100]. Το ^{137}Cs, που απελευθερώθηκε, υπολογίστηκε σε 85 ± 26 PBq, ποσότητα που αντιστοιχεί στο 20 - 40% περίπου της αρχικής μέσα στον αντιδραστήρα[100]. Η απελευθέρωση ραδιενεργών συστατικών από το ατύχημα του Chernobyl έγινε πρώτα αισθητή στη Μαύρη Θάλασσα, περίπου 6 ημέρες μετά το ατύχημα, λόγω του fallout (βραχυπρόθεσμο αποτέλεσμα) και λίγο αργότερα λόγω της εκροής του ποταμού Dnieper (μακροπρόθεσμο αποτέλεσμα). Όπως υπολογίστηκε [103] [104] το fallout, που αποτέθηκε στα επιφανειακά ύδατα της Μαύρης Θάλασσας ήταν 1.7 - 2.4 PBq ^{137}Cs. Το ατμοσφαιρικό fallout αποτέθηκε σε μια στοιβάδα έως 50 m ανομοιογενώς. Για αυτό οι μετρήσεις έδωσαν ανώμαλα αποτελέσματα για τη ρύπανση στη Μαύρη Θάλασσα, με τα υψηλότερα επίπεδα να παρατηρούνται στα επιφανειακά ύδατα των βόρειων και ανατολικών περιοχών, τα οποία έφτασαν τα 500 Bq m^{-3} τον Ιούνιο και τον Ιούλιο του 1986[105].

Στις περιοχές αυτές, σε βάθη 0 - 50 m, το ^{137}Cs αυξήθηκε 6 - 10 φορές, ενώ σε ολόκληρη τη στήλη του νερού η αντίστοιχη αυξηση ήταν διπλάσια, σε σχέση με την προ - Chernobyl εποχή. Λαμβάνοντας υπόψη τις άμεσες συνέπειες του ατυχήματος, αξίζει να σημειωθεί πως υπήρξαν και μερικές περιοχές της Μαύρης Θάλασσας, όπου η αύξηση των επιπέδων του ^{137}Cs ήταν πολύ απότομη, 10 έως 20 φορές, και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις εκτοξεύτηκαν από 15 έως και 370 Bq m^{-3}.

Η μείωση των επιπέδων του ^{137}Cs στα επιφανειακά ύδατα της Μαύρης Θάλασσας, στα χρόνια που ακολούθησαν μετά το ατύχημα, είναι συνάρτηση 3 διεργασιών: Της κατακόρυφης διασποράς, της εκροής των υδάτων στο Αιγαίο, μέσω του Βοσπόρου, και τέλος της ραδιενεργού διάσπασης. Σύμφωνα με μετρήσεις, που έγιναν στην περιοχή, 10 και πλέον χρόνια μετά το ατύχημα η μέση συγκέντρωση του ^{137}Cs στα επιφανειακά ύδατα, σε βάθος 0 - 50 m ήταν 30 Bq m^{-3} (Εικόνα 3.8). Γενικό συμπέρασμα πάντως είναι ότι τα

επίπεδα της προ - Chernobyl εποχής θα επιτευχθούν μετά από πολλά χρόνια σε αυτή την περιοχή[100].

3.6.3 Διασπορά του ^{137}Cs στη Μαύρη Θάλασσα - Ρουμανία

Η διασπορά του ^{137}Cs, μόνο μέσω της παγκόσμιας ραδιενεργού επίπτωσης (fallout) ήταν η αιτία για τα χαμηλά επίπεδα στη ρουμανική πλευρά της Μαύρης Θάλασσας μέχρι το 1985. Μέχρι τη στιγμή αυτή δεν είχαν βρεθεί ραδιονουκλίδια, που να προέρχονται από πυρηνικές εφαρμογές. Ο έλεγχος της ραδιενέργειας του περιβάλλοντος στις ρουμανικές παράκτιες περιοχές το 1986, αμέσως μετά το ατύχημα, έδειξε ενδεικτική αύξηση των επιπέδων του ^{137}Cs στη θάλασσα. Την περίοδο, λοιπόν, από 1983 - 1998 οι συγκεντρώσεις του ^{137}Cs κυμάνθηκαν στη ρουμανική Μαύρη Θάλασσα από 30 - 400 Bq m^{-3} (Εικόνα 3.8), με μέγιστη τιμή το 1986 και ελάχιστη το 1998.

3.6.4 Διασπορά του ^{137}Cs στο Κυπριακό Πέλαγος

Το ποσό του ^{137}Cs στο βόρειο Κυπριακό Πέλαγος την εποχή πριν από το ατύχημα του Chernobyl ήταν μη ανιχνεύσιμο, ενώ η αντίστοιχη μέση τιμή για το έτος 1992 ήταν 9.3 ± 2.9 Bq m^{-3}, εξαιτίας της επιρροής του fallout στην ανατολική Μεσόγειο[101]. Η τιμή αυτή είναι απολύτως συγκρίσιμη με αυτή που μετρήθηκε στη θαλάσσια περιοχή κοντά στη Συρία το 1991, η οποία ήταν 8.4 ± 1.6 Bq m^{-3} [106].

Όσον αφορά στη ραδιολογική κατάσταση από το 1999 και μετά, σε 15 σταθμούς στο βορειοανατολικό Κυπριακό Πέλαγος τα επίβεδα βρίσκονταν περίπου στα 2.5 - 3.5 Bq m^{-3} (Εικόνα 3.8). Συγκρίσιμες τιμές (2.0 ± 0.6 Bq m^{-3}) αναφέρθηκαν για τη Θάλασσα της Λεβαντίνης την περίοδο 1994 - 1998. Ωστόσο, κάποιες μετρήσεις έδειξαν πάνω από 4.0 Bq m^{-3} σε περιοχές του νοτιοανατολικού Κυπριακού Πελάγους. Αυτές είναι τυπικές τιμές μετρήσεων σε μικρά βάθη, κοντά στη στεριά, που επηρεάζονται από την ισχυρή εξάτμιση, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών. Τέλος, αξίζει να παρατηρήσει κανείς ότι οι συγκεντρώσεις του ^{137}Cs στο Κυπριακό Πέλαγος είναι οι χαμηλότερες στη Μεσόγειο, αφού η περιοχή αυτή είναι μακριά από κάθε πηγή ραδιενεργού ρύπανσης.

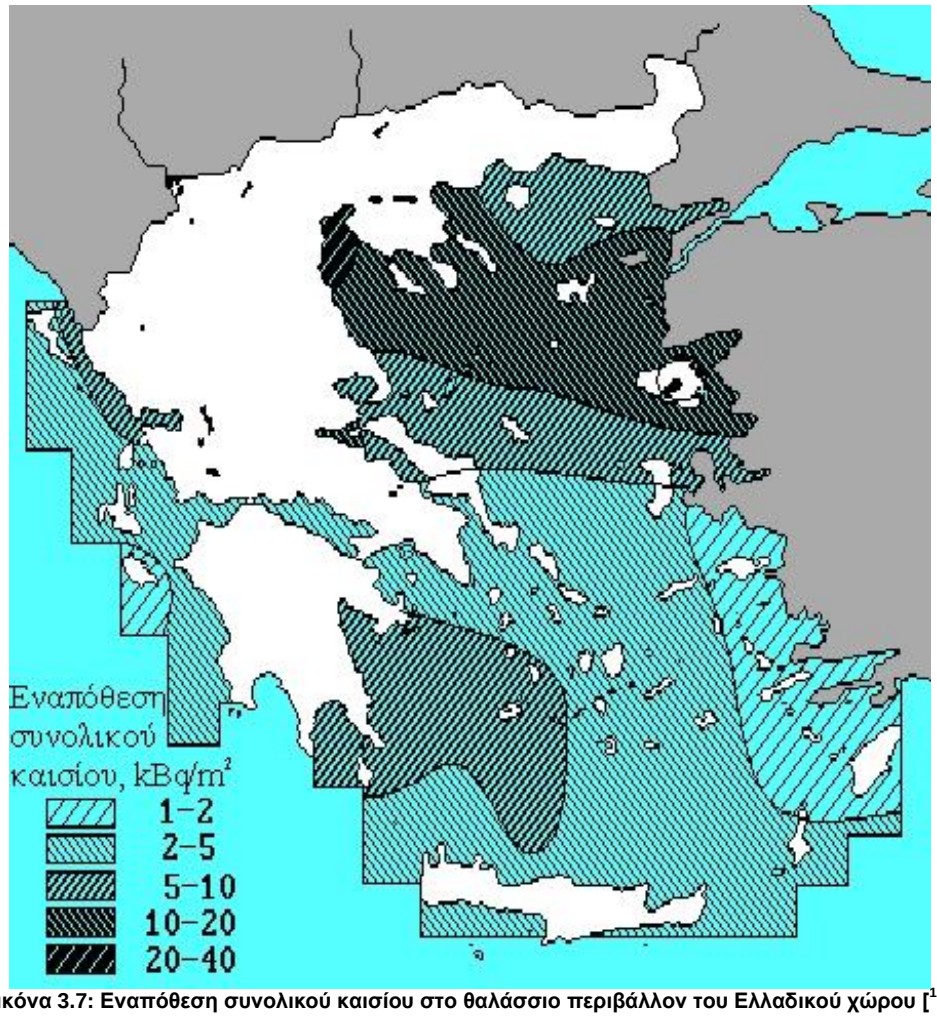
3.6.5 Διασπορά του ^{137}Cs στη Θάλασσα της Λεβαντίνης

Οι παρατηρούμενες τιμές στην περιοχή αυτή κυμάνθηκαν από 2 - 4 Bq m^{-3} με τάση αύξησης (Εικόνα 3.8). Οι τιμές αυτές του ^{137}Cs τείνουν σε αυτές της προ - Chernobyl εποχής[107].

3.6.6 Διασπορά του ^{137}Cs στο Αιγαίο πέλαγος

Τα επίπεδα του ^{137}Cs την περίοδο 1984 - 1985 στην περιοχή ήταν περίπου 2.6 ± 0.3 Bq m^{-3} [108]. Το Αιγαίο Πέλαγος επηρεάστηκε από το fallout λίγους μήνες μετά το ατύχημα του Chernobyl το 1986. Από το 1986 ο αντίκτυπος της ραδιενεργού ρύπανσης έγινε αισθητός με μια αύξηση μιας τάξης μεγέθους των επιπέδων του ^{137}Cs στο θαλασσινό νερό[109]. Ανιχνεύτηκαν ραδιοϊσότοπα, που για πρώτη φορά εμφανίστηκαν σε έμβιο και άβιο υλικό του Ελλαδικού θαλάσσιου χώρου, όπως ^{103}Ru, ^{106}Ru, ^{95}Zr/^{95}Nb, ^{131}I και άλλα. Χαρακτηριστικό είναι πως ^{103}Ru ανιχνεύτηκε σε μύδια το Μάιο του 1986, ένα μήνα μετά την πιστοποίηση της έλευσης του ραδιενεργού νέφους στην Ελλάδα. Επίσης, ^{131}I, ένα από τα σημαντικότερα ραδιονουκλίδια του νέφους, ανιχνεύτηκε σε θαλάσσιους οργανισμούς στο ίδιο διάστημα. Συνολικά υπολογίζεται ότι 9 ± 3 kBq m^{-2} συνολικού καισίου (^{137}Cs και ^{134}Cs) έπεσαν κατά μέσο όρο στο ηπειρωτικό τμήμα της Ελλάδας, ενώ σε ορισμένα τμήματα της χώρας μετρήθηκε απόθεση 40 kBq m^{-2} [110]. Η μέση απόθεση του συνολικού καισίου στο Αιγαίο συμπεριλαμβανομένου και του Κρητικού πελάγους υπολογίστηκε περίπου 4 kBq m^{-2} (Εικόνα 3.7). Υπολογίζεται ότι περίπου 1% του ολικού καισίου που απελευθερώθηκε στο περιβάλλον από τον κατεστραμμένο αντιδραστήρα του Chernobyl αποτέθηκε στο Αιγαίο και στο Ιόνιο πέλαγος, εκ των οποίων τα 2/3 αυτών αντιστοιχούσαν σε ^{137}Cs[111].

Ενδεικτικά αναφέρεται πως το ποσό του ^{137}Cs, που μεταφέρθηκε από τη Μαύρη Θάλασσα στο Αιγαίο το Μάιο του 1986, ήταν 250 TBq [112], ενώ η εναπόθεση από το ραδιενεργό σύννεφο ήταν 530 TBq (820 TBq ^{137}Cs και ^{134}Cs)[111]. Σύμφωνα με κάποιες προκαταρκτικές μετρήσεις, περίπου 48 TBq ^{137}Cs ήταν η εκροή από τη Μαύρη Θάλασσα για το έτος 1993[101]. Η μέση συγκέντρωση του ^{137}Cs στο βόρειο Αιγαίο, στην έξοδο των Δαρδανελλίων ήταν 120 ± 8 Bq m^{-3}, ενώ η μέση τιμή για το Αιγαίο ήταν 20.7 ± 14.7 Bq m^{-3} [109]. Η τιμή αυτή είναι δέκα φορές υψηλότερη σε σύγκριση με τις τιμές της προ - Chernobyl εποχής, οι οποίες κυμαίνονταν στα 2.6 ± 0.3 Bq m^{-3} περίπου[111].



Εικόνα 3.7: Εναπόθεση συνολικού καισίου στο θαλάσσιο περιβάλλον του Ελλαδικού χώρου [113]

Όσον αφορά στα επίπεδα ^{137}Cs από το 1996 έως το 1999 ένα διαφορετικό καθεστώς δημιουργήθηκε στο Αιγαίο[107]. Όπως είναι λογικό, υψηλότερες συγκεντρώσεις άνω των 20 Bq m^{-3} παρατηρήθηκαν στο βόρειο Αιγαίο, κοντά στη Λήμνο, ενώ οι μέσες τιμές για το κεντρικό και νοτιοανατολικό Αιγαίο ήταν 4.5 ± 0.8 Bq m^{-3} και 2.5 ± 0.8 Bq m^{-3} [107]. Τέλος, την περίοδο 1999 - 2000 η μέση τιμή ήταν 13 Bq m^{-3} (Εικόνα 3.8), ανάλογα με την περιοχή. Ακόμη πιο πρόσφατες μετρήσεις[114], μετά το 2001, έδειξαν ότι η συγκέντρωση του ^{137}Cs αυξάνει από την επιφάνεια προς μεγαλύτερα βάθη, φθάνοντας τη μέγιστη τιμή των 5 Bq m^{-3} κοντά στη Λήμνο το 2002 και 4.5 Bq m^{-3} στο Κρητικό Πέλαγος το 2003.

3.6.7 Διασπορά του ^{137}Cs στην Αδριατική Θάλασσα και στο Ιόνιο Πέλαγος

Η εκβολή του ποταμού Ρο είναι η κύρια πηγή της ραδιενεργού ρύπανσης της Αδριατικής και κατά συνέπεια και του Ιονίου Πελάγους. Αυτό οφείλεται στο ότι οι πυρηνικές

εγκαταστάσεις Irino και Caorso βρίσκονταν κοντά στον ποταμό, με αποτέλεσμα να παρασύρουν ραδιενεργά συστατικά. Από το 1987 οι σταθμοί αυτοί έχουν κλείσει με εντολή της ιταλικής κυβέρνησης. Ωστόσο, μικρές ποσότητες αερίων και υγρών συνέχισαν να εκρέουν στον ποταμό Po, πολλά χρόνια μετά το ατύχημα. Η διασπορά του ^{137}Cs στην Αδριατική, εξαιτίας του ατυχήματος του Chernobyl υπολογίστηκε στα 1000 TBq [115]. Επιπρόσθετα, ποσότητα 40 TBq ^{137}Cs υπολογίστηκε ότι αποτέθηκε στη στενή ζώνη του Ιονίου (περιοχή 24300 km^2)[107].

Ως αποτέλεσμα της ραδιενεργού διασποράς, εξαιτίας του ατυχήματος, οι συγκεντρώσεις του ^{137}Cs αυξήθηκαν 6 φορές σε σχέση με πριν. 10 χρόνια μετά το ατύχημα οι συγκεντρώσεις του ^{137}Cs κυμαίνονταν στα 3 - 6 Bq m^{-3} (Εικόνα 3.8), με αύξηση να παρατηρείται σε μεγαλύτερα βάθη της υδάτινης στήλης[111]. Την περίοδο 1999 - 2000 η συγκέντρωση του ^{137}Cs κυμαινόταν στα ίδια επίπεδα, ανάλογα με την περιοχή.

3.6.8 Πρόσφατες μετρήσεις ^{137}Cs στο Βορειοανατολικό Αιγαίο Πέλαγος

Εποχιακές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στη θαλάσσια περιοχή ανατολικά της νήσου Λήμνου (Βορειοανατολικό Αιγαίο Πέλαγος) το χειμώνα του 2005 και το καλοκαίρι του 2006 πιστοποιούν πως η εκροή υδάτων από τη Μαύρη Θάλασσα παραμένει η κύρια πηγή ^{137}Cs στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου. Συγκεκριμένα, οι Evangeliou et al. (2009)[116] αναφέρουν συγκεντρώσεις ενεργότητος ^{137}Cs στην στην επιφάνεια (0 – 50 m) να κυμαίνονται από 7.1 ± 0.2 έως 12.8 ± 0.3 Bq m^{-3} το χειμώνα και από 8.7 ± 0.2 έως 12.6 ± 0.2 Bq m^{-3} το καλοκαίρι. Οι υπόλοιπες ζώνες της υδάτινης στήλης παραμένουν πρακτικά ανεπηρέαστες εμφανίζοντας συγκεντρώσεις ενεργότητας μεταξύ 2.6 έως 6.3 Bq m^{-3}.



Εικόνα 3.8: Μέσες τιμές συγκεντρώσεων ^{137}Cs (Bq m^{-3}) στην ανατολική Μεσόγειο την περίοδο 1999 – 2000 [117]

3.6.9 Πρόσφατες μετρήσεις ^{137}Cs στον Κορινθιακό και Πατραϊκό Κόλπο

Μετρήσεις ^{137}Cs που πραγματοποιήθηκαν σε τμήμα του Κορινθιακού Κόλπου (Κρισσαίος Κόλπος) το καλοκαίρι του 2004 αναφέρουν επιφανειακές συγκεντρώσεις ενεργότητας από 3.8 ± 0.4 έως 4.3 ± 0.5 Bq m^{-3}. Μέγιστα παρατηρούνται κοντά στη στεριά, ως αποτέλεσμα της διάβρωσης του εδάφους με ταυτόχρονη μεταφορά των φερτών υλικών από τα βρόχινα ύδατα ως τις λεκάνες απορροής. Επιπλέον, εποχιακές μετρήσεις στον Πατραϊκό Κόλπο αναφέρουν επιφανειακές συγκεντρώσεις ενεργότητας ^{137}Cs από 2.2 ± 0.3 έως 3.6 ± 0.1 Bq m^{-3} το καλοκαίρι και από 4.0 ± 0.4 έως 6.7 ± 1.1 Bq m^{-3} το χειμώνα. Σχετικά με τις κατακόρυφες κατανομές στην περιοχή, γενικά, το ^{137}Cs μειώνεται σε σχέση

με το βάθος. Ανωμαλίες παρατηρούνται στο τέλος του χειμώνα, με υψηλές συγκεντρώσεις να βρίσκονται σε πυθμιαίες ζώνες, ως αποτέλεσμα της κατάρρευσης του θερμοκλινούς και άρα βύθισης του πυκνότερου στρώματος ή/και της επαναδιάλυσης του ^{137}Cs από τα ιζήματα[116].

3.7 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ^{137}Cs ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

Παρά τη μεγάλη αναλογία της επιφάνειας της γης σε νερό, καθώς και της μεγάλης κινητικότητας του καισίου όταν βρίσκεται σε διάλυμα, η τύχη του καισίου σε υδατικά οικοσυστήματα έχει πολύ λίγο εκτενώς μελετηθεί από ότι στα χερσαία. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι το προερχόμενο από το χερσαίο οικοσύστημα καίσιο συμβάλλει περισσότερο στη βιοσυσσώρευση στην τροφική αλυσίδα και άρα στη ανθρώπινη διατροφή. Ωστόσο, αξιόλογες ενδείξεις κάνουν λόγο για το ότι οι οργανισμοί σε υδατικά περιβάλλοντα είναι περισσότερο ευαίσθητοι στη συσσώρευση καισίου[118].

Το περιβάλλον των ανοικτών ωκεανών παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σταθερότητα, ενώ οι παράκτιες περιοχές θαλασσών και ποταμών (coastal waters, estuaries) και οι λίμνες, καθώς και οι κλειστές θάλασσες, όπως η Βαλτική και η Μεσόγειος παρουσιάζουν μεταβολές των οικολογικών τους παραμέτρων, όταν συμβαίνουν αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Στη διεθνή βιβλιογραφία έχει καταγραφεί ένας μεγάλος αριθμός περιστατικών, που αναφέρονται στη διακύμανση έως και την εξαφάνιση της βιομάζας πληθυσμού παρακτίων οικοσυστημάτων, λόγω της αλλαγής των περιβαλλοντικών συνθηκών[119]. Η εν γένει συμπεριφορά και κατανομή του ^{137}Cs στο θαλασσινό νερό των παράκτιων οικοσυστημάτων δεν εξαρτάται από την απλή διάλυση και διάχυση στη μάζα του νερού, αλλά και από τις πολύπλοκες τοπογραφικές και μετεωρολογικές συνθήκες και τις αλλαγές της αλατότητας, χλωριότητας και pH του νερού.

Τα ^{137}Cs, όπως και άλλα ραδιονουκλίδια συμμετέχοντα στην αλατότητα (conservative) διασπείρονται στο θαλάσσιο περιβάλλον σε τρεις διαφορετικές μορφές: στην ιοντική μορφή, στην κολλοειδή ή στη σωματιδιακή κατάσταση. Ο χρόνος παραμονής των ραδιονουκλιδίων στη στήλη του νερού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φυσικοχημική κατάσταση, στην οποία βρίσκονται[120]. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται λίγες μελέτες διασποράς και κατανομής των φυσικών και τεχνητών ραδιονουκλιδίων για την περιοχή του Αιγαίου Πελάγους με συμαντικότερες αυτές των Φλώρου (1992)[121], Florou et al. (2003)[68], Florou

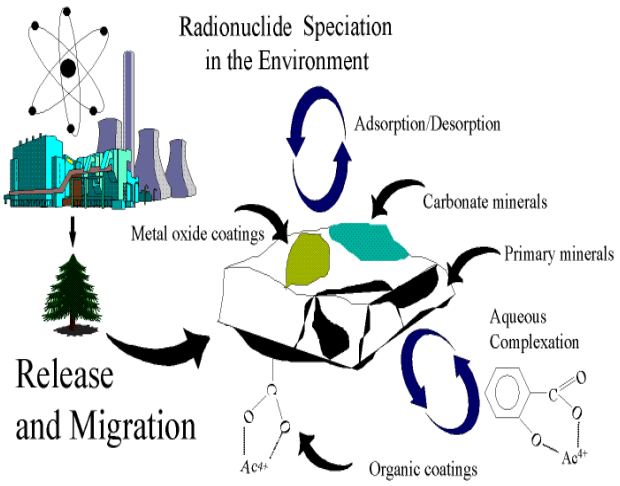
(1994)[101], Florou et al. (1999)[107], Florou and Kritidis (1994)[109], Delfanti et al. (1994)[114], Φλώρου και συν. (2002)[117], Evangeliou et al. (2009)[116].

Το ^{137}Cs, μαζί με το ^{90}Sr και τα υπερουράνια στοιχεία, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα τεχνητά ραδιονουκλίδια από πλευράς ραδιενεργού ρύπανσης, λόγω του χρόνου ημιζωής του, του τύπου ακτινοβολίας και της βιοσυσσώρευσης του από τους οργανισμούς[122] [123]. Όπως και άλλα αλκαλικά μέταλλα σε υδατικά μέσα όπως το θαλασσινό νερό, έτσι και το καίσιο βρίσκεται κυρίως σε ιοντική μορφή. Πιο συγκεκριμένα, το 70% του συνολικού καισίου στο θαλασσινό νερό βρίσκεται σε ιοντική μορφή, το 23% απορροφημένο σε σωματίδια και το 7% σε κολλοειδή μορφή[51].

Η ταχύτητα διασποράς και κατανομής του καισίου στην υδάτινη στήλη και καταβύθισης του στον πυθμένα είναι κατά πολύ μικρότερη από αυτή των ραδιονουκλιδίων που προσροφώνται στα σωματίδια του νερού, όπως των $^{239\text{-}240}$Pu, ^{234}Th κλπ[124]. Η ταχύτερη μεταφορά του ^{137}Cs σε μεγαλύτερα βάθη της υδάτινης στήλης συνδέεται με τη βιοσυσσώρευση του στους θαλάσσιους οργανισμούς και κατά συνέπεια μεταφορά του με τις μεταναστεύσεις αυτών σε μεγαλύτερα βάθη ή την απόθεση του. Εξάλλου, οι συγκεντρώσεις του ^{137}Cs στο θαλασσινό νερό μπορούν να αποτελέσουν, σε ορισμένες περιπτώσεις, την παράμετρο εκτίμησης της κατεύθυνσης των επιφανειακών ρευμάτων σε συγκεκριμένη περιοχή[87].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



4 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραδιενέργεια είναι δυνατό να μεταφέρεται από τα υδατικά περιβάλλοντα στον άνθρωπο ευθέως, μέσω της κατάποσης, της αναπνοής ή εμμέσως, μέσω της τροφής. Εφόσον, λοιπόν, τελικός αποδέκτης των κάθε λογής τεχνητών ραδιονουκλιδίων, τα οποία ελευθερώνονται στο περιβάλλον, είναι ο άνθρωπος γίνεται επιτακτική η ανάγκη να διερευνηθούν οι μηχανισμοί με τους οποίους τα ραδιονουκλίδια διασπείρονται στο περιβάλλον. Αυτό το κεφάλαιο εξετάζει πώς η ραδιενέργεια, δηλαδή τα ραδιενεργά συστατικά, μεταφέρονται στο υδατικό περιβάλλον, με ποιους μηχανισμούς δρουν και με ποιες διεργασίες απομακρύνονται από αυτό.

Προφανώς, η ραδιενέργεια χάνεται πάντα, λόγω της ραδιενεργού διάσπασης. Αν ο ραδιενεργός χρόνος ημιζωής είναι μικρότερος από τον οικολογικό χρόνο ημιζωής (ορίζεται ως ο παρατηρούμενος ρυθμός απομάκρυνσης ραδιενέργειας από ένα συγκεκριμένο τομέα του περιβάλλοντος), τότε οι περιβαλλοντικές διεργασίες απομάκρυνσης των ραδιενεργών συστατικών θα είναι ασήμαντες. Αντίστροφα, με χαμηλό ρυθμό ραδιενεργού διασπάσεως οι περιβαλλοντικές διεργασίες αποβολής των ραδιενεργών συστατικών υπερτερούν[125].

4.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ – ΟΡΙΖΟΝΤΙΑΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ^{137}Cs ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

4.2.1 Ραδιενεργός επίπτωση (fallout)

Ο κύριος τρόπος μεταφοράς και διασποράς των ραδιονουκλιδίων γίνεται με τη ραδιενεργό επίπτωση (fallout). Ο τόπος και ο χρόνος κατά τον οποίο τα ραδιονουκλίδια μιας πυρηνικής έκρηξης θα φθάσουν στην επφάνεια της γης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, ένας εκ των οποίων είναι το ύψος στο οποίο γίνεται η έκρηξη. Όσο μεγαλύτερο είναι το ύψος αυτό, τόσο μεγαλύτερο μέρος από τα παραγόμενα ραδιενεργά

υλικά ανυψώνονται στα ανώτερα και ανώτατα στρώματα της ατμόσφαιρας. Με την πάροδο του χρόνου και καθώς η θερμοκρασία της πυρακτωμένης σφαίρας ελαττώνεται, αρχίζει η συνένωση των ραδιενεργών προϊόντων σε μικροσκοπικά σωματίδια. Λόγω του μικρού μεγέθους, η πτώση των σωματιδίων αυτών γίνεται πολύ αργά κι ένα σημαντικό μέρος αυτών μπορεί να παραμένει στην ατμόσφαιρα για μήνες ή χρόνια. Κατά την περίοδο αυτή, συμβαίνει μετακίνηση από τα ατμοσφαιρικά ρεύματα, η οποία μπορεί να επεκταθεί έως και σε ένα ολόκληρο ημισφαίριο, όταν πρόκειται για σωματίδια που έχουν φθάσει μέχρι την στρατόσφαιρα. Η ραδιενεργός επίπτωση, η οποία ακολουθεί την ευρύτατη αυτή διασπορά λέγεται παγκόσμια ή καθυστερημένη (global or delayed fallout).

Όσο χαμηλότερα πραγματοποιείται η έκρηξη, τόσο μεγαλύτερο μέρος από τα υλικά, που αποτελούν το ραδιενεργό νέφος, προέρχονται από την επιφάνεια της γης, ως αποτέλεσμα της τεράστιας αναρρόφησης, που συνοδεύει την ανύψωση της πύρινης σφαίρας δίνοντας τη χαρακτηριστική εικόνα του μανιταριού. Τα σωματίδια στην περίπτωση αυτή είναι αρκετά μεγάλα και πέφτουν πολύ γρήγορα στο έδαφος αναμεμιγμένα με ραδιενεργά υλικά, προερχόμενα από την πυρηνική έκρηξη. Κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα μεταφέρονται και αυτά, λόγω της ύπαρξης των ατμοσφαιρικών ρευμάτων, σε μικρές όμως αποστάσεις. Η ραδιενεργός επίπτωση στην περίπτωση αυτή ονομάζεται 'τοπική' ή 'άμεση'. Συνήθως, τοπικά αποτίθεται πάνω από το 50% της συνολικής ενεργότητας.

4.2.2 Επίδραση κλιματολογικών συνθηκών

Η κατεύθυνση και η έκταση, που καλύπτει η άμεση ραδιενεργός επίπτωση εξαρτώνται από τις μετεωρολογικές συνθήκες, κυρίως από την κατεύθυνση και την ταχύτητα των ανέμων, αλλά και από την ύπαρξη και την ένταση των βροχοπτώσεων. Ειδικότερα, η ραδιενεργός ρύπανση υδάτων ευρισκόμενων σε ανοικτούς χώρους προκαλείται κυρίως μετά από ραδιενεργό βροχόπτωση και χιονόπτωση.

4.2.3 Διακίνηση μέσω ποταμών (απορροές)

Πέρα από τη μεταφορά των ραδιονουκλιδίων μέσω ατμοσφαιρικών οδών, εξαιρετικά σημαντικές είναι κι αυτές που γίνονται μέσω των ποταμών (απορροές). Τα ραδιονουκλίδια μπορεί να μεταφέρονται μέσω τρεχούμενων υδάτων (συμπεριλαμβανομένων και των βρόχινων υδάτων) παρασυρόμενα από το έδαφος, στο οποίο κατέληξαν μετά τη

ραδιενεργό επίπτωση. Η έντονη ροή των ποταμών τα μεταφέρει στο θαλάσσιο περιβάλλον, είτε ως διαλυτά ραδιονουκλίδια (conservative), είτε προσροφημένα πάνω σε σωματίδια (non conservative, particle reactive).

4.3 ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η διασπορά των ραδιονουκλιδίων στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι θέμα πολύπλοκων γεωβιοχημικών αντιδράσεων, όπως η διάλυση, η υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση με οργανικά και ανόργανα ιόντα, αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, σχηματισμού κολλοειδών, προσρόφησης / εκρόφησης σε επιφάνειες ορυκτών, συγκαταβύθισης και άλλων. Η σπουδαιότητα καθεμιάς από αυτές τις αντιδράσεις προσδιορίζεται σε μεγάλη έκταση από τις χημικές διεργασίες, οι οποίες συμβαίνουν κατά τη διάλυση των ραδιονουκλιδίων. Η μορφή, στην οποία βρίσκεται το ραδιονουκλίδιο στο διάλυμα εξαρτάται από την ιοντική ισχύ του θαλασσινού νερού, την οξειδοαναγωγική του κατάσταση (Eh), την οξύτητα του (pH) και την παρουσία συμπλόκων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων (πχ χουμικά συστατικά, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-). Επιπρόσθετα, κολλοειδή και αιωρούμενα σωματίδια βρίσκονται σε αφθονία στο θαλασσινό νερό και άρα, ραδιονουκλίδια, τα οποία εύκολα προσροφώνται, συγκαταβυθίζονται ή εμπλέκονται σε αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, συνδέονται με τη στερεή φάση των σωματιδίων αυτών.

Ο διαχωρισμός των ραδιονουκλιδίων σε διαλυτά και στερεά (αιωρούμενα) είναι θεμελιώδους σημασίας στη μακροπρόθεσμη και βραχυπρόθεσμη μεταφορά τους στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τα ραδιονουκλίδια, τα οποία όταν εισάγονται στο θαλάσσιο περιβάλλον παραμένουν σε διαλυτή μορφή (conservative), μεταφέρονται μέσω της υδραυλικής ροής των υδάτων και διασπείρονται σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο εισόδου τους και κατανέμονται στην υδάτινη στήλη. Αντίθετα, τα ραδιονουκλίδια, τα οποία βρίσκονται προσροφημένα στα αιωρούμενα σωματίδια (non conservative) απομακρύνονται εντελώς από την υδάτινη στήλη και καταλήγουν στα ιζήματα. Η προσρόφηση και η σταδιακή ιζηματογένεση των δραστικών αυτών ραδιονουκλιδίων επιταχύνει την κίνηση τους σε σχέση με τα εν διαλύσει ραδιονουκλίδια (παραμένουν για αρκετό χρόνο στις λεκάνες απορροής), γεγονός που οδηγεί στη συσσώρευση τους στην περιοχή των ιζημάτων.

4.3.1 Υδροδυναμική μεταφορά

Η φυσική μεταφορά των διαλελυμένων ραδιονουκλιδίων έγκειται σε ένα συνδυασμό δυο φαινομένων: δημιουργίας (κάθετων ή οριζόντιων) ρευμάτων και φαινομένων διάχυσης. Τα υδάτινα ρεύματα έχουν να κάνουν με τη μετακίνηση όγκων θαλασσινού νερού, το οποίο μεταφέρει διαλελυμένα ραδιονουκλίδια. Τα φαινόμενα διάχυσης στηρίζονται στις διεργασίες ανάμιξης και στρωμάτωσης των ραδιονουκλιδίων στην υδάτινη στήλη. Τέτοιες διεργασίες είναι:

-- κάθετη ή οριζόντια μοριακή διάχυση ή η ανάμιξη των διαλελυμένων ραδιονουκλιδίων, λόγω της τυχαίας διασποράς των μορίων στο υγρό. Ως αποτέλεσμα της τυχαίας κίνησης τα ραδιονουκλίδια τείνουν να κινούνται από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης, συμφωνα με το νόμο του Fick για τη διάχυση[126 127].

-- κάθετη ή οριζόντια τυρβώδης ή στρωτή διάχυση, μια κλιμακωτή διεργασία που προκαλείται από απότομη εναλλαγή στρωτής και τυρβώδους ροής.

Με εξαίρεση το ^{3}H, κανένα ραδιονουκλίδιο δεν συμπεριφέρεται απολύτως ως διαλυτό (conservative) στο θαλασσινό νερό και πάντοτε υπάρχει σχέση με τη σωματιδιακή ή τη στερεή φάση. Ωστόσο, ραδιονουκλίδια όπως τα ^{90}Sr, ^{99}Tc, ^{125}Sb, ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{226}Ra και ^{238}U γενικά θεωρούνται ότι βρίσκονται, κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους, διαλυτά και άρα συμμετέχουν στην αλατότητα της θάλασσας (conservative) και η μεταφορά τους περιγράφεται από φαινόμενα διάχυσης και δημιουργίας ρευμάτων.

4.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά ραδιονουκλιδίων

Η μεταφορά ραδιονουκλιδίων στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν εξαρτάται μόνο από τους φυσικούς και χημικούς μηχανισμούς, οι οποίοι περιγράφηκαν προηγουμένως, αλλά επίσης κι από άλλους παράγοντες, όπως η περιοχή και ο τρόπος με τον οποίο τα ραδιονουκλίδια εισάγονται στο περιβάλλον. Όσον αφορά στα διαλυτά ραδιονουκλίδια (conservative), τα οποία εισάγονται στην επιφάνεια κι αποθηκεύονται ομοιόμορφα σε σχετικά ευρείες γεωγραφικές περιοχές (όπως για παράδειγμα μετά από μια παγκόσμια ραδιενεργό επίπτωση, fallout), η αραίωση των επιφανειακών συγκεντρώσεων επιτυγχάνεται μετά από κάθετες διεργασίες ανάμιξης. Ωστόσο, η βύθιση των επιφανειακών υδάτων σε μεσαία ή μεγαλύτερα βάθη μπορεί να οδηγήσει σε οριζόντια

διασπορά των ραδιονουκλιδίων, εξαιτίας της κίνησης των υδάτων, λόγω δημιουργίας ρευμάτων. Στην περίπτωση «σωματιδιο-δραστικών» ραδιονουκλιδίων συμβαίνει και μια πρόσθετη κατακόρυφη μεταφορά, λόγω βαρύτητας.

Όσον αφορά σε ραδιονουκλίδια, τα οποία εισάγονται από σημεία αναφοράς (πχ σημεία εκροής πυρηνικών σταθμών), η αρχική διαλυτοποίηση εξαρτάται από τη διαφορά στην πυκνότητα των υδάτων εκροής και των υδάτων - αποδεκτών. Επίσης, σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν το βάθος, στο οποίο γίνεται η απόρριψη, τα παλιρροιακά και στροβιλώδη ρεύματα της θάλασσας και η ύπαρξη κυμάτων ως αποτέλεσμα των ανέμων. Μόλις ενσωματωθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον τα τοπικά θαλάσσια ρεύματα οδηγούν τα ραδιονουκλίδια μακριά από την πηγή εκροής, ενώ παράλληλα η τυρβώδης κίνηση τα κατανέμει στο χώρο και τα διασπείρει στο βάθος. Ραδιονουκλίδια, τα οποία παραμένουν εν αιωρήσει προσροφημένα σε σωματίδια επηρεάζονται από τις ίδιες διεργασίες ανάμιξης και κίνησης, αλλά επιπρόσθετα κι από την κατακόρυφη κίνηση, εξαιτίας της καθίζησης τους.

4.3.3 <u>Κατανομή των ραδιονουκλιδίων της ραδιενεργού επίπτωσης στους ωκεανούς</u>

Η κύρια πηγή τεχνητών ραδιενεργών συστατικών στους ωκεανούς είναι η ραδιενεργός επίπτωση (fallout), από την εποχή των πυρηνικών δοκιμών στην ατμόσφαιρα. Οι συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων στα επιφανειακά και βαθύτερα ύδατα ελέγχονται στους ωκεανούς για πολλές δεκαετίες. Η παγκόσμια βάση δεδομένων έχει δώσει ανεκτίμητες πληροφορίες, με αποτέλεσμα οι ερευνητές να έχουν κατανοήσει πλήρως τους μηχανισμούς, οι οποίοι ελέγχουν τη διασπορά που ακολουθεί η απόρριψη ραδιονουκλιδίων στο νερό.

-- Διαλελυμένα ραδιονουκλίδια (conservative). Μετρήσεις, οι οποίες έχουν διεξαχθεί στον Ατλαντικό και Ειρηνικό ωκεανό στα μέσα της δεκαετίας το '60 και στις αρχές της δεκαετίας '70, λίγο μετά από την πρώτη ραδιενεργό επίπτωση, έχουν δείξει κατακόρυφη διασπορά των ραδιονουκλιδίων, τα οποία συμμετέχουν στην αλατότητα (^{3}H, ^{137}Cs και ^{90}Sr). Οι συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων αυτών μειώνονται αυξανομένου του βάθους, ενώ μετά τα 2000 m βρίσκονται σε ιχνοποσότητες. Μακροχρόνιες μελέτες για τις συγκεντρώσεις ^{137}Cs και ^{90}Sr έχουν δείξει βαθμιαία μείωση συναρτήσει του χρόνου στα επιφανειακά ύδατα, λόγω της ραδιενεργού διάσπασης, που υφίστανται και της φυσικής

ανάμιξης, η οποία συνοδεύεται από προοδευτική αύξηση των συγκεντρώσεων στις κατώτερες ζώνες. Με βάση τα δεδομένα αυτά, ο αποτελεσματικός χρόνος ημιζωής του ^{137}Cs είναι 14 χρόνια, ενώ ο μέσος χρόνος παραμονής είναι 26 χρόνια στους ωκεανούς. Παρά τη μείωση του ^{137}Cs σε μεγαλύτερα βάθη, το περισσότερο (90 - 95 %) παραμένει στην υδάτινη στήλη, αντιστεκόμενο στην καθίζηση και ιζηματογένεση.

-- Μη διαλυτά ραδιονουκλίδια (non - conservative). Η απομάκρυνση των ραδιονουκλιδίων αυτών από την υδάτινη στήλη και συγκεκριμένα από τα επιφανειακά ύδατα ελέγχεται από φυσικούς μηχανισμούς, όπως αυτοί που περιγράφηκαν προηγουμένως για τα διαλυτά ραδιονουκλίδια, αλλα και μέσω της σύνδεσης τους με αιωρούμενα σωματίδια, που οδηγεί σε σταδιακή ιζηματογένεση. Μακροχρόνιες μετρήσεις για $^{239,240}Pu$ και ^{241}Am σε επιφανειακά ύδατα του Ατλαντικού και Ειρηνικού ωκεανού, καθώς και της Μεσογείου έχουν δείξει χρόνους παραμονής πολύ μικρότερους από αυτούς που αναφέρονται στα διαλελυμένα ραδιονουκλίδια (conservative). Οι μικροί χρόνοι παραμονής των υπερουράνιων στοιχείων είναι αναμενόμενοι με το σκεπτικό ότι το μεγαλύτερο ποσοστό βρίσκεται εν αιωρήσει συνδεόμενα με τα αιωρούμενα σωματίδια. Σε μεγαλύτερα βάθη, περίπου 10 - 20 % του Pu και πάνω από το 50 % του Am παραμένουν στη σωματιδιακή κατάσταση. Σε ύδατα ανοικτών πελάγων, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλής περιεκτικότητας σωματιδιακή φάση, η αναλογία των υπερουράνιων στοιχείων, τα οποία είναι προσροφημένα σε αιωρούμενα σωματίδια είναι πολύ μικρή, 5 % για το Pu και 10 % για το Am.

Η συσσώρευση των υπερουράνιων στοιχείων, εξαιτίας της καθίζησης των βυθιζόμενων σωματιδίων είναι ο κύριος μηχανισμός, ο οποίος ελέγχει τη μορφοποίηση της κατακόρυφης κατανομής των στοιχείων αυτών στην υδάτινη στήλη. Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά της κατακόρυφης κατανομής των υπερουράνιων στοιχείων παρατηρείται για το $^{239,240}Pu$ σε ανοικτά ύδατα με τη μέγιστη τιμή να βρίσκεται στο υποεπιφανειακό στρώμα. Παρά τη μείωση των επιφανειακών συγκεντρώσεων πλουτωνίου τα τελευταία 20 χρόνια δεν έχει συμβεί καμμιά σημαντική διαφοροποίηση του υποεπιφανειακού μεγίστου. Ωστόσο, υψηλότερες τιμές παρατηρούνται σε βαθύτερα ύδατα και πιστεύεται πως η κύρια οδός μεταφοράς μη διάλυτων ραδιονουκλιδίων (non - conservative) γίνεται μέσω σταδιακής καταβύθισης σωματιδίων ζωοπλαγκτού, στο οποίο τα ραδιονουκλίδια είναι προσροφημένα.

4.4 ΣΤΡΩΜΑΤΩΣΗ

Κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών τα ρεύματα αέρα, τα οποία επικρατούν στα επιφανειακά ύδατα θαλασσών εύκρατων περιοχών, δημιουργούν τυρβώδεις ροές κι άρα ανάμιξη. Λόγω της ισχυρής ανάμιξης και του σχετικά μικρού βάθους, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή σε όλο το μήκος της στήλης του νερού. Την άνοιξη, καθώς η ηλιοφάνεια γίνεται εντονότερη, ενώ ρεύματα δεν υπάρχουν, τα επιφανειακά ύδατα αρχίζουν να θερμαίνονται. Λόγω της υψηλής του θερμοκρασίας, το νερό καταλαμβάνει μεγαλύτερο χώρο, γίνεται λιγότερο πυκνό από το ψυχρό και διαχωρίζεται. Από τη στιγμή που η θερμότητα απορροφάται από το επιφανειακό ύδωρ, ο μόνος τρόπος για να θερμανθεί το βαρύτερο νερό είναι μέσω υδραυλικής ανάμιξης. Ωστόσο, σε αυτή την περίοδο του έτους η δύναμη των ανέμων είναι μειωμένη, γι' αυτό σε όλα εκτός των ρηχών περιοχών δεν υπάρχει αρκετή ενέργεια, ωστε να ξεπεραστεί η δυναμική ενέργεια μεταξύ επιφανειακών και βαθύτερων υδάτων. Στην αρχή της άνοιξης, η μάχη μεταξύ της ενέργειας των ανέμων για να προκαλέσουν ανάμιξη και του ήλιου να προκαλέσει θέρμανση φθάνει στο αποκορύφωμα. Σε αυτή τη φάση το νερό στρωματώνεται. Διαιρείται σε δυο ευδιάκριτα στρώματα, ένα θερμότερο επιφανειακό και ένα ψυχρότερο βαθύτερο. Το όριο μεταξύ των δυο στρωμάτων καλείται θερμοκλινές και χαρακτηρίζεται με μια απότομη διακύμανση στην περιοχή των θερμοκρασιών, περίπου 1 ^{o}C/m. Ο διαχωρισμός των δυο στρωμάτων συνεχίζεται και εδραιώνεται το φθινόπωρο, όταν η ταχύτητα των ανέμων αυξάνει και η θερμοκρασία φθίνει. Σε αυτό το σημείο το θερμοκλινές καταρρέει και το νερό ξαναγίνεται ομοιογενές.

4.5 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΔΑΤΙΝΗ ΣΤΗΛΗ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

Όπως έχει ειπωθεί, ραδιονουκλίδια όπως τα ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{234}Th, ^{239}Pu, ^{241}Am και ^{244}Cm έχουν ισχυρή τάση να συνδέονται με στερεά (αιωρούμενα σωματίδια). Έτσι, η μεταφορά τους στο θαλάσσιο περιβάλλον συνδέεται με αυτή των αιωρούμενων σωματιδίων και στηρίζεται στους μηχανισμούς ιζηματογένεσης, οι οποίοι λαμβάνουν χώρα. Υπάρχουν, επίσης, αποδείξεις ότι κολλοειδείς μορφές «σωματιδιο-δραστικών» ραδιονουκλιδίων διαδραματίζουν σημαντικότατο ρόλο στην κινητικότητα των εν λόγω μορίων.

Ραδιονουκλίδια προσροφημένα σε κολλοειδή συστατικά ή σε πολύ λεπτόκοκκα στερεά μεταφέρονται από τη ροή των ρευμάτων, με τον ίδιο ουσιαστικά τρόπο όπως συμβαίνει στα διαλελυμένα ραδιονουκλίδια. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή μπορεί να λαμβάνουν χώρα

πρόσθετες διεργασίες μεταφοράς, όπως ιζηματογένεση, επαναιώρηση, συσσωμάτωση ή αποσυσσωμάτωση και κροκίδωση.

Αντίθετα, ραδιονουκλίδια συνδεδεμένα με χονδρόκοκκα σωματίδια απορρίπτονται από την υδάτινη στήλη, εξαιτίας της ιζηματογένεσης, και διασπείρονται με διεργασίες, οι οποίες συνδέονται με τη μεταφορά ιζημάτων. Ωστόσο, ιζήματα και αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζονται από τις ίδιες υδροδυναμικές διεργασίες, όπως ακριβώς στη φάση του διαλύματος. Η μόνη διαφορά είναι πως για να γίνει μεταφορά των σωματιδίων και ιζηματογένεση δεν πρέπει να ξεπεραστεί ένα κατώφλι ταχύτητας ροής. Πάνω από αυτό, σωματίδιο και συνδεδεμένο ραδιονουκλίδιο μεταφέρονται εν αιωρήσει μέσω έντονης τυρβώδους ροής. Όταν η ικανότητα της υδραυλικής ροής να μεταφέρει αιωρούμενα συστατικά φθίνει, τότε η περίσσεια των στερεών καθιζάνει κι αποθηκεύεται στη λεκάνη, οδηγώντας σε συσσώρευση των συνδεδεμένων ραδιονουκλιδίων.

Εκτός από την ιζηματογένεση και τη διάβρωση, κι άλλες διεργασίες μπορούν να συνεισφέρουν στην εναλλαγή των διαλυτών και «σωματιδιο-δραστικών» ραδιονουκλιδίων στο σημείο επαφής ιζήματος / νερού. Η μεταφορά με μοριακή διάχυση των διαλυμένων συστατικών μπορεί να λάβει χώρα στην επιφάνεια επαφής, αν η συγκέντρωση παραμένει σταθερή στην ενδιάμεση στοιβάδα (νερού / ιζήματος). Επιπρόσθετα, η βαθμιαία σταθεροποίηση και η περαιτέρω καθίζηση των ιζημάτων έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ανοδικών ρευμάτων στο νερό της ενδιάμεσης στοιβάδας και άρα την επιστροφή των στερεών στην υδάτινη στήλη. Η φυσική ανάμιξη, εξαιτίας επιφανειακών ρευμάτων, κλιματολογικών αιτιών κι αλιευτικών ενεργειών ή η βιολογική ανάμιξη, η οποία προκαλείται από βενθικούς ή άλλους οργανισμούς, επιτρέπει την ανταλλαγή των υδάτων της ενδιαμέσου στοιβάδας με την επιφανειακή. Τέλος, η εναλλαγή των υδάτων αυτών επιτρέπει την επιστροφή στερεών σωματιδίων, προερχόμενων από το ίζημα, στην υδάτινη στήλη, επιτρέποντας την προσρόφηση ή εκρόφηση των «σωματιδιο-δραστικών» ραδιονουκλιδίων.

4.6 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΣΤΑ ΙΖΗΜΑΤΑ

Η μελέτη των συγκεντρώσεων των ραδιενεργών ρύπων στα ιζήματα συνεισφέρει στην καλύτερη κατανόηση της περιβαλλοντικής διασποράς και εν γένει συμπεριφοράς των ραδιονουκλιδίων στο θαλάσσιο περιβάλλον και συμπληρώνει τη γενική εικόνα της ραδιενεργού επίπτωσης (fallout). Από την άλλη πλευρά υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός δεδομένων από τις βασικές μελέτες της φυσικής ραδιενέργειας στο θαλάσσιο περιβάλλον,

που εκτός από τη χαρτογράφηση των επιπέδων φυσικής ραδιενέργειας, έχει ιδιαίτερη σημασία στην εκτίμηση των δόσεων, που λαμβάνονται από τους θαλάσσιους οργανισμούς, αλλα και στον υπολογισμό των παραγόντων συγκέντρωσης, προσρόφησης και εκλεκτικής βιοσυσσώρευσης των ραδιονουκλιδίων από τους οργανισμούς. Είναι, επίσης, γνωστό ότι τα φυσικά ραδιονουκλίδια μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τα εν γένει συστατικά του θαλασσίου περιβάλλοντος. Ένας αριθμός ραδιενεργών ζευγών των σειρών ουρανίου και θορίου σε συνάρτηση μεταξύ τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ιχνηθέτες για τις διάφορες μορφές των χημικών ουσιών, όπως επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό μιας χρονικής κλίμακας για τον υπολογισμό των βιογεωχημικών κύκλων στο θαλάσσιο περιβάλλον (πχ ^{238}U και ^{234}Th).

Τα ραδιονουκλίδια εισέρχονται στα ιζήματα των παράκτιων περιοχών με διάφορους τρόπους και μορφές όπως καθίζηση, αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων ιζήματος - ραδιονουκλιδίου, ιοντοανταλλαγή, σε κολλοειδή μορφή, σε συσσωματώματα κρυστάλλων κ.α. Η διασπορά και κατανομή των ραδιονουκλιδίων στα ιζήματα εξαρτώνται από τις διάφορες οικολογικές διεργασίες των παράκτιων περιοχών και επηρεάζονται από την αλατότητα, τη χλωριότητα, το pH του νερού, παράγοντες που ποικίλλουν ανάλογα με τις διάφορες συνθήκες του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Σχετικά με τα τεχνητά ραδιοϊσότοπα η μελέτη των συγκεντρώσεων τους στα ιζήματα είναι σημαντική για την κατανόηση της διασποράς και κατανομής των συγκεκριμένων ραδιονουκλιδίων, που διοχετεύονται στο θαλάσσιο περιβάλλον από τις βιομηχανικές εφαρμογές και πυρηνικές δοκιμές. Είναι, επίσης, σημαντική γιατί αυτά τα ραδιονουκλίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ιχνηθέτες για την περιγραφή ωκεανογραφικών παραμέτρων και διαδικασιών, όπως για παράδειγμα της ταχύτητας ιζηματογένεσης μιας περιοχής. Τα τεχνητά ραδιοϊσότοπα της ραδιενεργού επίπτωσης (fallout), τείνουν μέσω των βιολογικών και φυσικών πορειών στο θαλάσσιο περιβάλλον να μετακινούνται σε μεγαλύτερα βάθη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το θαλάσσιο υπόστρωμα να αποτελεί και την τελική «αποθήκη» των μακρόβιων τεχνητών ραδιοϊσοτόπων[128].

Η μεταφορά των τεχνητών ραδιονουκλιδίων, μέσω της υδάτινης στήλης, στα ιζήματα σχετίζεται άμεσα με την πορεία ιζηματογένεσης (μεταφορά και εναπόθεση σωματιδίων στον πυθμένα). Παράλληλα, τα ιζήματα παρουσιάζουν μια φάση δυναμικής ανταλλαγής με την υδάτινη φάση, που αντιπροσωπεύει ένα ποσοστό ή και το συνολικό λεπτόκοκκο κλάσμα του ιζήματος. Οπωσδήποτε, η πορεία ιζηματογένεσης στην υποαιγιαλίτιδα ζώνη παρουσιάζεται περισσότερο πολύπλοκη και εξαρτώμενη από πολλούς παράγοντες, σε σχέση με την

αντίστοιχη πορεία στην πελαγική ζώνη. Αυτό οφείλεται στην ανομοιογένεια των υδάτων της υποαιγιαλίτιδας ζώνης, λόγω της ανάμιξης που υφίστανται με την έντονη δράση των κυμάτων και την επίδραση της ξηράς, μέσω των καιρικών διαδικασιών (βροχοπτώσεις) και τις απορροές γλυκών υδάτων. Αυτοί οι παράγοντες περιβαλλοντικής διαταραχής έχουν ως αποτέλεσμα την ελάττωση της αλατότητας, καθώς και διακυμάνσεις στο φορτίο των ραδιονουκλιδίων, που μεταφέρεται από την ξηρά[129].

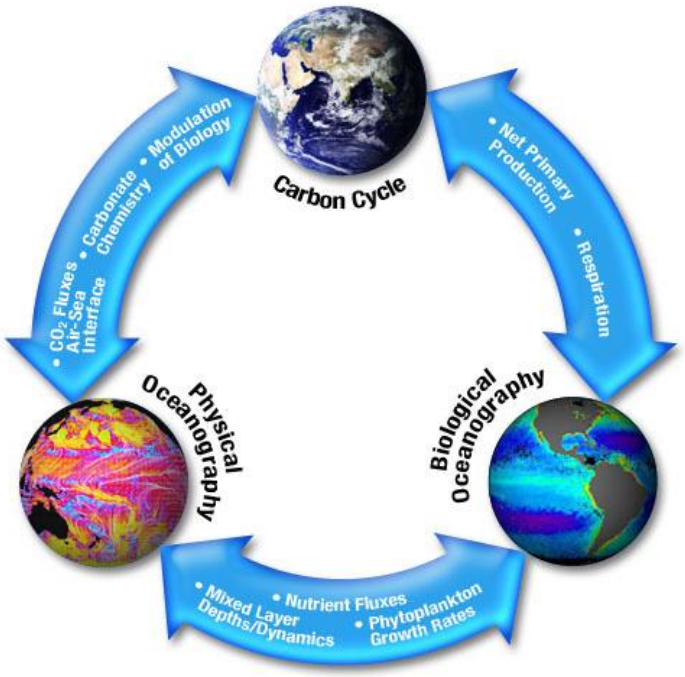
Γενικά, η ταχύτητα καταβύθισης και εναπόθεσης ενός ραδιονουκλιδίου στο υπόστρωμα εξαρτάται από τη διαλυτότητα του στο θαλασσινό νερό και την ευκολία με την οποία ενσωματώνεται στα αιωρούμενα σωματίδια. Τα ισχυρα ευδιάλυτα ραδιονουκλίδια (πχ Cs και I) εναποτίθενται στον πυθμένα σε πολύ μεγαλύτερο χρόνο (από το χρόνο προσθήκης του στο θαλάσσιο περιβάλλον), από ότι το Ru και το Ce, που ενσωματώνονται τάχιστα. Το ίζημα είναι ο τελικός αποδέκτης των ρυπογόνων στοιχείων στη θάλασσα και γι' αυτό καθίσταται σημαντική παράμετρος αξιολόγησης της οικολογικής κατάστασης μιας περιοχής.

4.7 ΕΠΑΝΑΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΝΗ ΣΤΗΛΗ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΔΕΣΜΕΥΜΕΝΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

Γενικά, τα ραδιονουκλίδια, τα οποία είναι δεσμευμένα σε ιζήματα, χανονται εντελώς από το σύστημα, λόγω διαδοχικών σχάσεων (σταθεροποίηση), μετά από παραμονή για πολλά χρόνια. Ωστόσο, υπάρχουν δυο διεργασίες, οι οποίες μπορεί να επαναφέρουν τα ραδιονουκλίδια πίσω στην υδάτινη στήλη. Αν συμβούν χημικές αλλαγές στο ίζημα, συνηθέστερα οξειδοαναγωγικές, τότε μπορεί μερικά ραδιενεργά ιόντα να επανέλθουν στην υδάτινη στήλη. Το πιο κοινό παράδειγμα τέτοιας διεργασίας είναι η επανακινητοποίηση του ^{137}Cs σε αναερόβια ιζήματα, ενώ κι άλλα ραδιονουκλίδια μπορεί να επανακινητοποιηθούν. Η δεύτερη διεργασία, η οποία μπορεί να συμβαίνει σε ρηχά νερά είναι ο έντονος κυματισμός, ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα την επαναιώρηση σωματιδίων. Τα ραδιονουκλίδια, τα οποία είναι προσροφημένα στα σωματίδια αυτά εκροφούνται κι άρα απελευθερώνονται στην υδάτινη στήλη, όπου βρίσκονται εν διαλύσει.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Ο ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ



5 Ο ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ

5.1 ΦΥΣΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ

Τα χουμικά συστατικά, το κυρίαρχο στοιχείο της φυσικής οργανικής ύλης, διαιρείται σε 3 λειτουργικά κλάσματα: Τα φουλβικά οξέα, τα οποία είναι διαλυτά και σε αλκαλικά και σε όξινα διαλύματα, τα χουμικά οξέα, τα οποία είναι διαλυτά σε αλκαλικά διαλύματα, ενώ καταβυθίζονται σε pH = 2 και, τέλος, τις χουμίνες, οι οποίες είναι αδιάλυτες στο νερό, σε οποιοδήποτε pH. Σε υδατικά συστήματα, η διαλυτή οργανική ύλη περιέχει και φουλβικά και χουμικά οξέα. Τα φουλβικά οξέα είναι ενώσεις με σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος, γενικά < 1000, σε σύγκριση με μερικές χιλιάδες για τα χουμικά οξέα. Τα χουμικά συστατικά καταλήγουν στο νερό από δυο πηγές: Απορροές οργανικής ύλης από το έδαφος, λόγω αποικοδόμησης ανώτερων φυτών και εκκρίσεις οργανικών ουσιών, λόγω βιολογικού θανάτου διαφόρων υδάτινων οργανισμών. Τέλος, τα υδατικά χουμικά συστατικά έχουν σχετικά μικρότερο μέσο μοριακό βάρος από τα χουμικά συστατικά του εδάφους[130].

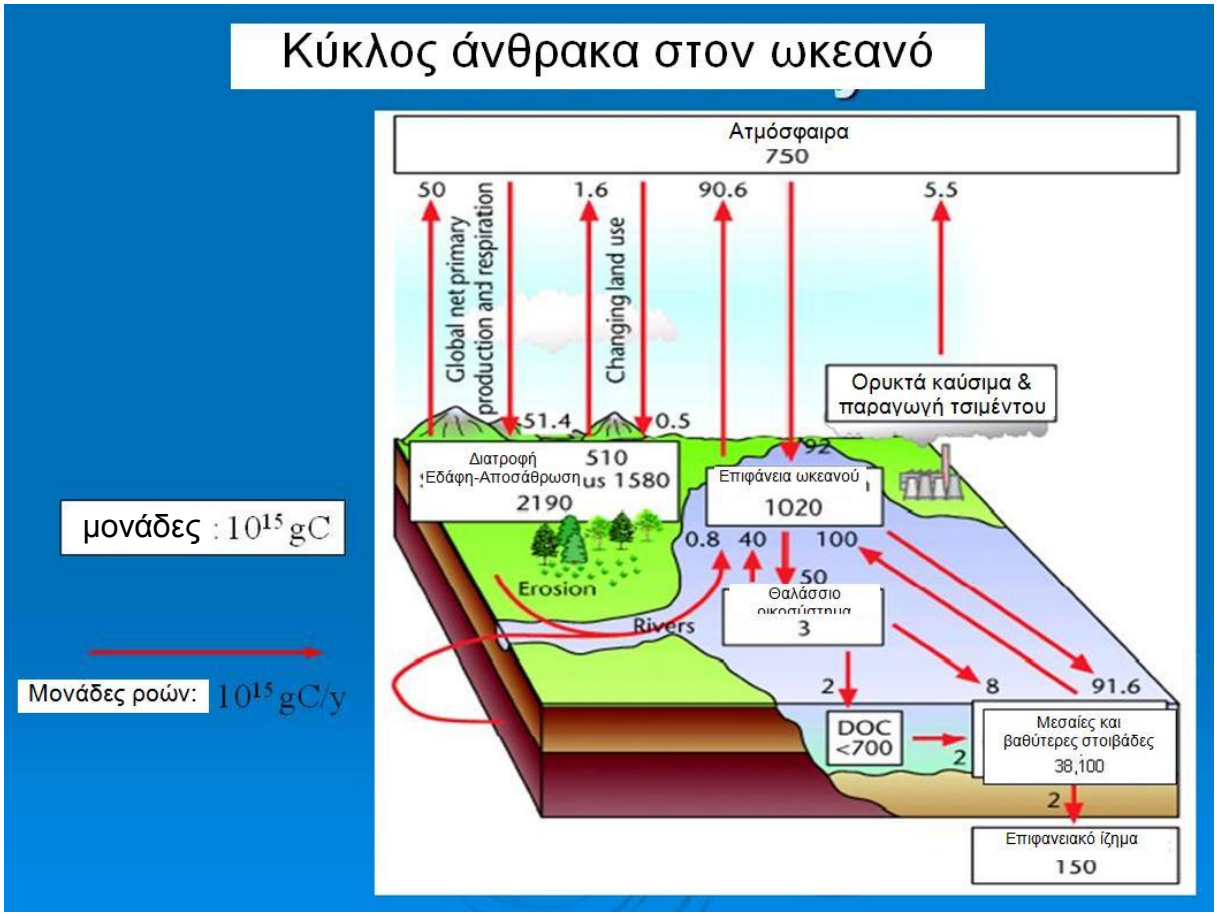
Καθένα από τα κλάσματα των χουμικών και φουλβικών οξέων διασπείρεται ποικιλόμορφα, εξαρτώμενο από το μοριακό βάρος και τις διάφορες δομές. Μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει για να προσδιοριστούν οι κύριες δομές που συναντώνται. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ακολουθούσε αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων σε μικρότερα κλάσματα και προσδιορισμό του αλειφατικού και αρωματικού άνθρακα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα φουλβικά οξέα της θάλασσας έχουν ποσοστό αρωματικού άνθρακα 15 %, ενώ τα χουμικά οξέα 33 %. Επίσης, τα φουλβικά και χουμικά οξέα του εδάφους είχαν περισσότερο αρωματικό χαρακτήρα, από ότι τα αντίστοιχα οξέα, τα οποία ανιχνεύθηκαν στη θάλασσα[131].

5.2 ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Ο οργανικός άνθρακας στους ωκεανούς αποτελείται από τη σωματιδιακή φάση (POC), η οποία είναι περίπου το 20 % του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), και από τη διαλυτή φάση (DOC), η οποία αποτελεί το υπόλοιπο 80 %[132]. Στη δεξαμενή του οργανικού άνθρακα συνεισφέρουν τόσο εσωτερικές (αυθόχθονες), όσο και εξωτερικές (αλλόχθονες) πηγές. Ο αλλόχθονος (εξωγενής) σωματιδιακός άνθρακας, που μεταφέρεται στους ωκεανούς, εντοπίζεται κυρίως σε παράκτια οικοσυστήματα, ενώ μόνο ο σωματιδιακός άνθρακας ανοικτών περιοχών θεωρείται αυθόχθονος[133]. Το κύριο χαρακτηριστικό των κατακόρυφων

κατανομών POC και DOC είναι ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι αυξημένες στην επιφάνεια και μειώνονται με το βάθος.

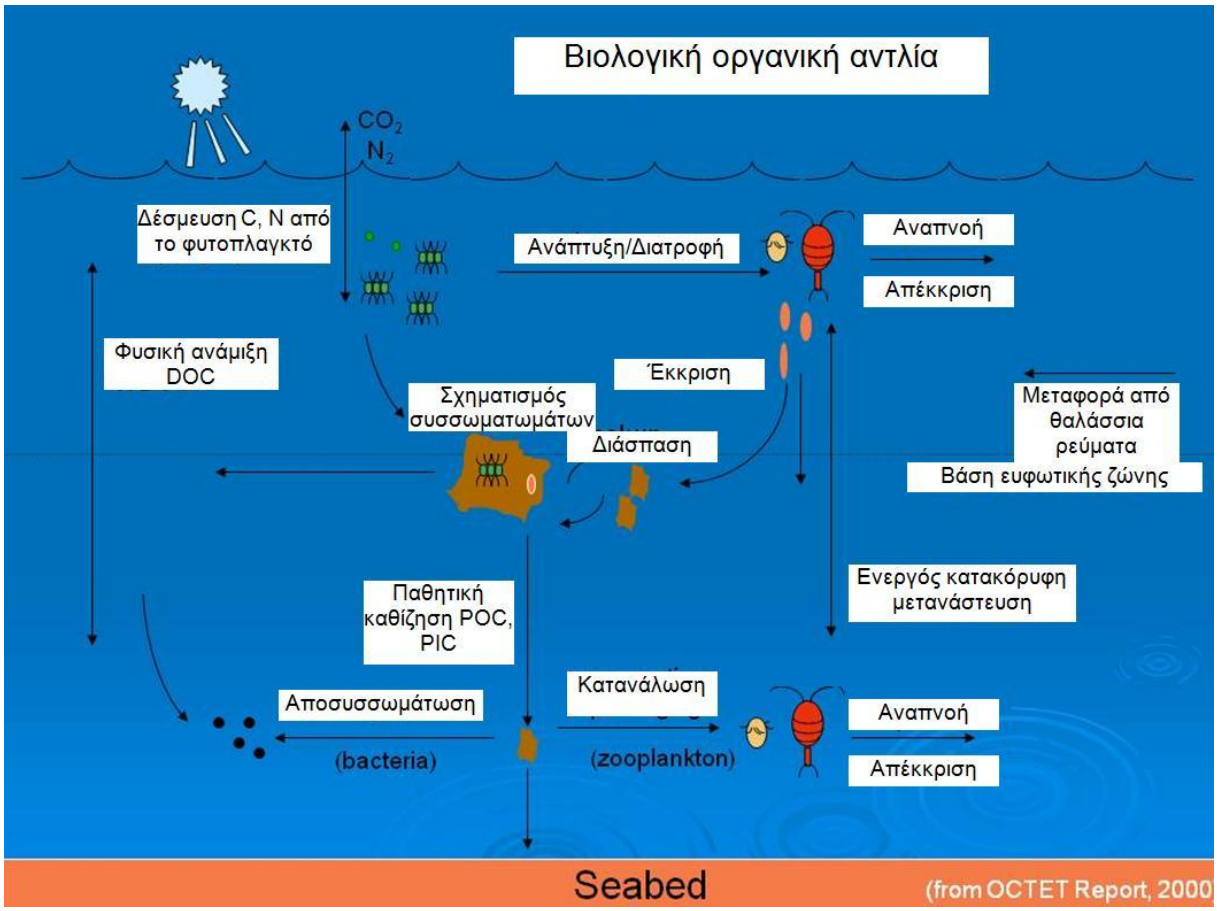
Ο οργανικός άνθρακας, αν και βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο θαλασσινό νερό, εντούτοις αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό καθώς διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές διεργασίες: βιολογικές (παραγωγή), γεωλογικές (ιζηματογένεση), χημικές (συμπλοκοποίηση, κροκίδωση, συσσωμάτωση, προσρόφηση)[134], ενώ παρουσιάζει ενδιαφέρον σε ποτάμια ύδατα και εκβολικά συστήματα[135 136]. Ένα σχηματικό παράδειγμα του ισοζυγίου του άνθρακα στη θάλασσα και των διεργασιών που συμβαίνουν παρατίθεται στην Εικόνα 5.1 και στην Εικόνα 5.2, αντίστοιχα.



Εικόνα 5.1: Το ισοζύγιο του οργανικού C στον ωκεανό[137]

Το μεγαλύτερο μέρος του DOC στα επιφανειακά νερά παράγεται από τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα του φυτοπλαγκτού, το οποίο αποτελεί και πηγή του POC, ως αποτέλεσμα της προσρόφησης σε σωματίδια. Κάτι άλλο που μπορεί να σημειωθεί είναι ότι τα παράκτια ύδατα εμφανίζουν υψηλότερες τιμές οργανικού άνθρακα από ότι ο ανοικτός ωκεανός, εξαιτίας του αυξημένου ρυθμού πρωτογενούς παραγωγής και των εισροών από ποτάμια και άλλα ύδατα

ή εξαιτίας της διάχυσης αποβλήτων (επεξεργασμένων ή μη) βιομηχανικών μονάδων, οι οποίες βρίσκονται συνήθως σε παράκτια περιβάλλοντα.



Εικόνα 5.2: Βιογεωχημικές διεργασίες οργανικού C

5.3 Ο ΠΑΓΚΟΣΜΙΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ

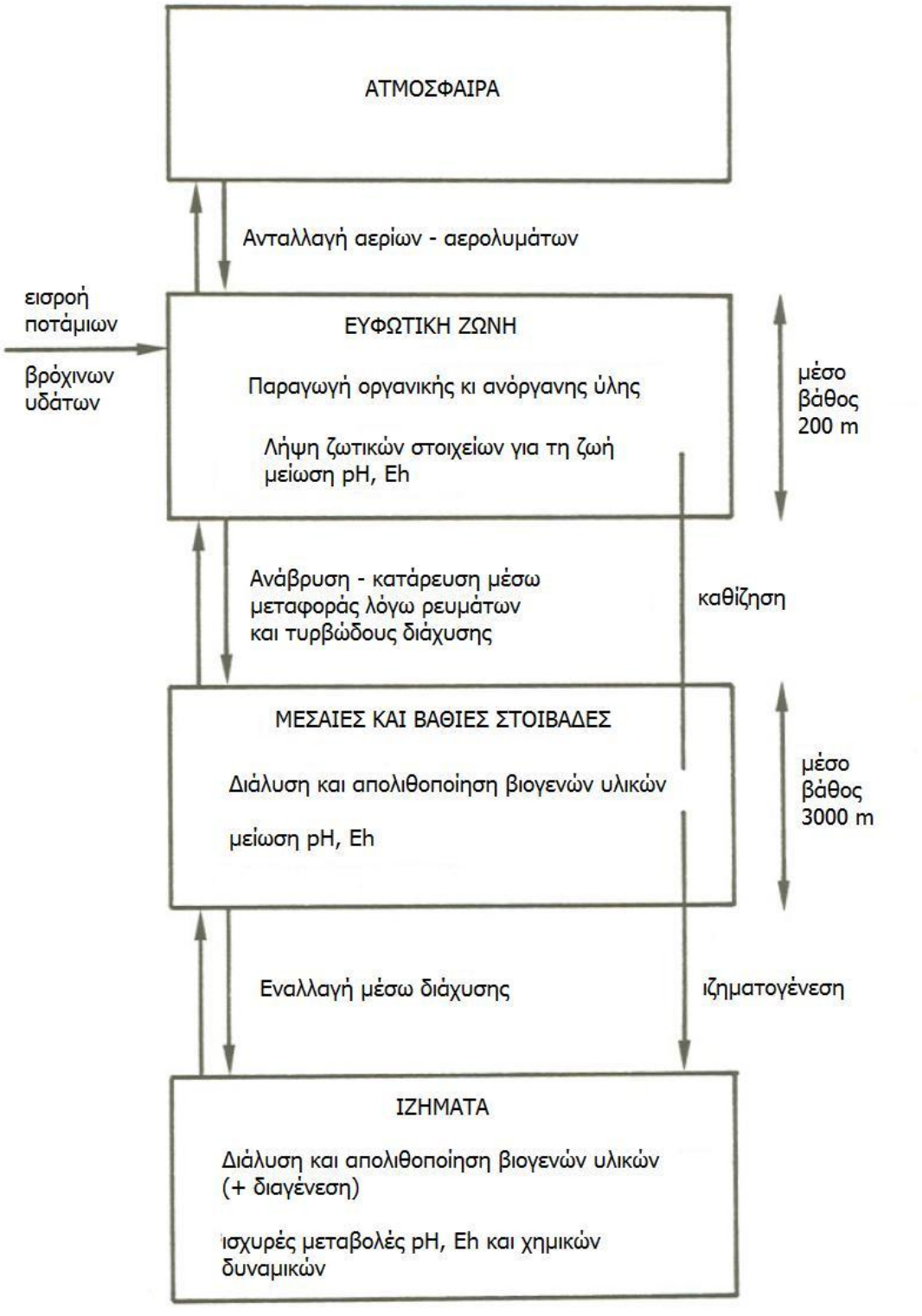
Η κυριότερη πηγή οργανικού άνθρακα στον ωκεανό είναι αναμφίβολα η πρωτογενής παραγωγή στα επιφανειακά ύδατα. Η συνδυασμένη ετερότροφη δράση των πρωτογενών παραγωγών είναι υπεύθυνη για την ανακύκλωση των ευκίνητων οργανικών συστατικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια απόδοση ανακύκλωσης των οργανικών στο ανώτατο στρώμα της τάξης του 90 %. Το υπόλοιπο 10 % διασπείρεται ανεπηρέαστο στα βαθύτερα στρώματα ως διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (DOC, POC). Οι σημαντικότερες διεργασίες που συμβαίνουν εκεί εχουν να κάνουν με απώλειες POC λόγω καθίζησης στα ιήματα, βιολογική οξείδωση POC και DOC και διεργασίες που συμβαίνουν στη στοιβάδα αλληλεπίδρασης νερού ιζήματος

Ο οργανικός C συναντάται στο θαλάσσιο περιβάλλον με δυο μορφές, το σωματιδιακό οργανικό C (Particulate Organic Carbon, POC) και το διαλυτό (Dissolved Organic Carbon, DOC). Οι πρώτες έρευνες πάνω στον DOC είχαν ξεκινήσει από τις αρχές του περασμένου αιώνα, όταν με τη χρήση φίλτρων με μέγεθος 0.45 έως 1 μm έγινε ο διαχωρισμός από το POC. Αυτός ο διαχωρισμός διατηρήθηκε μέχρι σήμερα, γιατί τα μεν σωματίδια, που είναι μικρότερα από 1 μm δεν έχουν την τάση να καταβυθίζονται[138], οι δε οργανισμοί (ζωοπλαγκτόν, φυτοπλαγκτόν, βακτήρια), εκτός των ιών και των μικρών βακτηρίων, βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση.

Τα ποτάμια και η ατμόσφαιρα ως αλλόχθονες και η φωτοσύνθεση ως αυτόχθονη αποτελούν τις κυριότερες πηγές οργανικών ουσιών για τη θάλασσα. Ζωντανά και νεκρά κύτταρα συνιστούν το κλάσμα του σωματιδιακού οργανικού C, ενώ μόρια οργανικών ενώσεων από τις απεκκρίσεις φυτών και ζώων και από την αποσύνθεση νεκρών οργανισμών αποτελούν το διαλυτό οργανικό C. Η χημική σύσταση του POC περιλαμβάνει πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λιπίδια, χρωστικές, άλλους μεταβολίτες και φυσικά πολυμερή. Αντίστοιχα ο DOC αποτελείται από αμινοξέα, υδατάνθρακες, λιπίδια, αλογονομένες οργανοθειϊκές ενώσεις (DMS, DBT), οργανικούς ρύπους (PAHs, PCBs, DDT) και άμορφα πολυμερή.

Ο διαλυτός οργανικός C, ανάλογα με τη δραστικότητα και το χρόνο παραμονής του στη θάλασσα, διακρίνεται σε τρεις μορφές: α) ευκίνητος, β) ημι-ευκίνητος και γ) ανθεκτικός[139] [140]. Το ευκίνητο μέρος καταναλώνεται μέσα σε λίγες ώρες έως ημέρες, το ημι-ευκίνητο σε εποχιακή βάση, δηλαδή μήνες έως χρόνια, ενώ τέλος το ανθεκτικό μέρος της διαλυτής οργανικής ύλης έχει χρόνους παραμονής αιώνες.

Η οργανική ύλη παρουσιάζει ομοίως δυο κλάσματα (Dissolved Organic Matter, DOM κα Particulate Organic Matter,ι POM) και αποτελείται κυρίως από τα στοιχεία, C, N, P με επικρατέστερο αναμφισβήτητα τον άνθρακα. Έτσι, στη σωματιδιακή οργανική ύλη η αναλογία C:N:P είναι 106:16:1 [141], ενώ αυξάνεται περισσότερο υπερ του άνθρακα στη διαλυτή οργανική ύλη. Συγκεκριμένα για τη DOM έχει βρεθεί ότι η αναλογία C:N:P στα επιφανειακά ύδατα είναι 300:22:1 ενώ στα βαθύτερα είναι 444:25:1 [142]. Από τα παραπάνω φαίνεται πως ο διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC) αποτελεί τον κύριο εκπρόσωπο της οργανικής ύλης στη θάλασσα και μαζί με το σωματιδιακό οργανικό άνθρακα (POC) δίνουν τον συνολικό οργανικό άνθρακα (TOC). Επειδή συχνά ο POC αντιπροσωπεύει λιγότερο από το 10 % του TOC συχνά DOC και TOC ταυτίζονται[143].



Εικόνα 5.3: Κύριες πηγές και απώλειες στον βιογεωχημικό κύκλο του C στον ωκεανό

Το γενικό μοντέλο ανακύκλωσης του άνθρακα στον ωκεανό φαίνεται στην Εικόνα 5.3. Όπως φαίνεται, η υδάτινη στήλη διαιρείται σε ευφωτική ζώνη και βαθή στρώμα. Οι αλληλεπιδράσεις

μεταξύ αυτών των στρωμάτων γίνονται με διεργασίες, όπως καθίζηση των σωματιδίων από την επιφανειακή προς τα βαθύτερα στρώματα και με μεταφορά μέσω κίνησης θαλασσίων μαζών ή τυρβώδους διάχυσης. Το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη και τις ροές από τα βρόχινα και ποτάμια ύδατα (διάβρωση εδαφών), ανταλλαγές με την ατμόσφαιρα, την ιζηματογένεση στα ιζήματα και τις αλληλεπιδράσεις του διαλυτού κλάσματος με τα νερά των πόρων των ιζημάτων μέσω διάχυσης.

Εκτός από το ρόλο που διαδραματίζουν οι ζωντανοί οργανισμοί στη μεταφορά χημικών συστατικών στα διάφορα στρώματα της υδάτινης στήλης, σημαντική είναι και η βιολογική δράση, η οποία επηρεάζει κάποιες χημικές μεταβλητές, όπως το pH, το Eh και την ολική ανόργανη ύλη. Έτσι, στην επιφάνεια, όπου η φωτοσύνθεση κυριαρχεί της διαπνοής το νερό εμφανίζει υψηλότερο pH και Eh, ενώ στα βαθύτερα στρώματα όπου δεν υπάρχει φωτοσύνθεση το pH και Eh μειώνονται. Η επίδραση αυτή φαίνεται σχηματικά με βάση την παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση:

$$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows CH_2O + H_2O$$

Τελικά, τα βαθύτερα στρώματα μπορούν να καταστούν ανοξικές αν η ροή του αποσαθρωμένου οργανικού C και η διαδοχική αποσύνθεση του ξεπεράσει τη διαθέσιμη ποσότητα του διαλυτού οξυγόνου. Ωστόσο, οι ανοξικές συνθήκες κυρίως εμφανίζονται στα ιζήματα, όπου το οξυγόνο καταναλώλεται σε μερικά εκατοστά. Αυτές οι διαφοροποιήσεις μπορεί έμμεσα να επηρεάσουν τη συμπεριφορά κάποιων στοιχείων και συγκεκριμένα αυτών που επηρεάζονται από το Eh, όπως το N, Fe, Mn, Cu, I κλπ.

5.4 ΣΗΜΑΣΙΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ

Οι έρευνες γύρω από την οργανική ύλη στη θάλασσα παρουσιάζουν ιδιαίτερη αύξηση τις τελευταίες δεκαετίες. Η οργανική ύλη αποτελεί ένα δυναμικό σύνολο από οργανικά μόρια, τα οποία αλληλεπιδρούν είτε μεταξύ τους, είτε με ιχνημέταλλα, είτε ακόμη και με ζωντανούς οργανισμούς. Το ενδιαφέρον για την οργανική ύλη εστιάζεται σε τρία σημεία:

- *Οικολογική σημασία*, όπου είτε αποτελεί παραπροϊόν της αυτότροφης βιολογικής παραγωγής, είτε λειτουργεί ως υπόστρωμα για την ετερότροφη βιολογική ανάπτυξη.
- *Βιογεωχημική σημασία*, λόγω του ότι περίπου 17 % του C της παγκόσμιας παραγωγής δεν καταναλώνεται από τα βακτήρια, αλλά συσσωρεύεται και μεταφέρεται προς τα βαθύτερα στρώματα με μεγάλους χρόνους παραμονής.

- *Παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές*, όπου λόγω της ισοδυναμίας του C, που περιέχεται στη ωκεάνια DOM (~ 750 x 10^{15} g) ερευνάται με ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Παρόλο που η περισσότερες μελέτες εστιάζονται στον ανοιχτό ωκεανό, ο ρόλος της παράκτιας ζώνης στους βιογεωχημικούς κύκλους δεν έχει αγνοηθεί και αποκτά αυξανόμενο ενδιαφέρον. Οι ανθρωπογενείς εισροές θρεπτικών συστατικών στο παράκτιο περιβάλλον ενισχύουν της πρωτογενή παραγωγή και τη φωτοσύνθεση με συνέπεια την απομάκρυνση CO_2 από την ατμόσφαιρα. Συγχρόνως όμως, υπάρχουν και εισροές οργανικής ύλης, τόσο από ανθρωπογενείς, όσο κι από φυσικές πηγές, οι οποίες μπορούν μερικώς ή/και ολικώς να καταναλωθούν από τους ετερότροφους οργανισμούς με αποτέλεσμα την εκροή CO_2 προς την ατμόσφαιρα μέσω της αναπνοής. Λόγω, λοιπόν, του διπλού τους ρόλου (παραγωγή και κατανάλωση CO_2) οι παράκτιες θάλασσες καθίστανται εξαιρετικά ευάλωτες σε οποιαδήποτε μεταβολή του ισοζυγίου των βιογενών στοιχείων (C, N, P).

5.5 ΔΙΑΛΥΤΟΣ ΚΑΙ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

5.5.1 Διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC)

Οι πρώτες έρευνες γύρω από τη διαλυτή οργανική ύλη τοποθετούνται στις αρχές του προηγούμενου αιώνα (1934), ενώ έξαρση παρατηρήθηκε στη δεκαετία του 1960 με μετρήσεις σε επιφανειακά νερά. Μετά τη βελτιστοποίηση των μεθόδων προσδιορισμού του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) δημοσιεύτηκαν οι πρώτες ολοκληρωμένες μελέτες για τις κατανομές DOC στον Ινδικό Ωκεανό[144 145] καθώς και μια πιο λεπτομερής στον Ατλαντικό Ωκεανό[146], όπου παρατηρήθηκαν σταθερές συγκεντρώσεις DOC σε βάθη κάτω των 500 m. Το 1970 αναφέρθηκε μια ασθενής σχέση μεταξύ DOC και κατανάλωσης οξυγόνου στην επιφάνεια στο βορειοδυτικό Ειρηνικό Ωκεανό[147], ενώ οι αντίστοιχες κατακόρυφες κατανομές ήταν παρόμοιες με εκείνες που προαναφέρθηκαν για τον Ατλαντικό. Περαιτέρω βελτίωση της μεθόδου προσδιορισμού οδήγησε σε μελέτη σε μοριακό επίπεδο. Ξεκίνησαν μελέτες των φωτοχημικών αντιδράσεων της διαλυτής οργανικής ύλης, καθώς και των προϊόντων της αποικοδόμησης της.

Ο DOC παράγεται από το πλαγκτό άμεσα μέσω έκκρισης[148] και έμμεσα από την αποδόμηση και σταδιακή απολιθοποίηση νεκρών κυττάρων. Αυτά τα συστατικά του DOC είναι ευκίνητα και εξαλείφονται γρήγορα κυρίως από μικροβιακές διεργασίες, που

συμβαίνουν στην επιφάνεια[149]. Ένα μικρό ποσοστό, λιγότερο από 10 % μετατρέπεται σε υψηλού μοριακού βάρους σύμπλοκα, τα οποία παραμένουν αδρανή στη θάλασσα[150].

Στη συνέχεια, βιοτικές και αβιοτικές οξειδωτικές διεργασίες σε βαθύτερα στρώματα σε συνδυασμό με διαμοριακές αντιδράσεις συμπύκνωσης[151] και τη δημιουργία συμπλόκων μεταλλικών ενώσεων[152] έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ανθεκτικών συστατικών DOC αυξάνοντας το μοριακό τους βάρος. Έχει βρεθεί ότι το μοριακό βάρος της DOC αυξάνεται σε σχέση με το βάθος της υδάτινης στήλης.

Συμπερασματικά, μπορούμε να σημειώσουμε ότι ο κύκλος της διαλυτής οργανικής ύλης στη θάλασσα χαρακτηρίζεται από α) γρήγορη κατανάλωση και β) ανθεκτικότητα ως προς τις βιολογικές διεργασίες. Η πρώτη παρατήρηση στηρίζεται σε μετρήσεις του ρυθμού ανάπτυξης και αναπνοής μικροοργανισμών που ζουν στην επιφάνεια του ωκεανού. Οι κύριοι καταναλωτές του DOC είναι βακτήρια, τα οποία χρησιμοποιούν περίπου το 50 % της πρωτογενούς αναπνοής για την ανάπτυξη και την αναπνοή τους. Μικρό κλάσμα του οργανικού υλικού, το οποίο διαφεύγει από τα βακτήρια, παραμένει στην υδάτινη στήλη. Περισσότερο από 70 % της διαλυτής οργανικής ύλης παραμένει σε μεγάλα βάθη και αντιστέκεται στη μικροβιακή οξείδωση. Γενικά, έχει βρεθεί πως οι χρόνοι παραμονής του DOC στον ωκεανό είναι της τάξης των μερικών χιλιάδων ετών[153] [154], πράγμα που καταδεικνύει την ανθεκτικότητα της διαλυτής οργανικής ύλης στις βιολογικές διεργασίες.

Η χημική σύσταση του DOC θεωρείται σχετικά μη γνωστή. Μόνο το 10 με 20 % έχει ταυτοποιηθεί και έχει βρεθεί ότι αποτελείται από αμινοξέα, λιπαρά οξέα, υδρογονάνθρακες, φαινόλες, στερόλες κλπ. Η ανάλυση αυτών των βιοχημικά σημαντικών ομάδων, που καθιστούν τον DOC έχει αποδειχθεί εξαιρετικά δύσκολη, αφού αυτές οι ομάδες βρίσκονται σε ιχνοποσότητες και δεσμευμένες με ανόργανα άλατα. Ωστόσο, με τη χρήση βελτιωμένων αναλυτικών μεθόδων (πχ η χρήση ευαίσθητων φθοριζόντων αντιδραστηρίων) είναι δυνατή η ευθεία εισαγωγή θαλάσσιων δειγμάτων σε ιοντο-ανταλλακτικούς χρωματογραφικούς αναλυτές για ανάλυση αμινοξέων ή σακχάρων. Έτσι, με την εξάλειψη χρονοβόρων βημάτων ανάλυσης θα είναι δυνατός ο προσδιορισμός αυτών των ενώσεων στο πεδίο.

5.5.2 Σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (POC)

Ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (POC) θεωρείται ότι περικλείει το ευκίνητο κλάσμα (ζωντανό και νεκρό πλαγκτό και προϊόντα αποδόμησης τους) και ένα γηραιότερο αδρανές κλάσμα. Το αδρανές κλάσμα POC παράγεται εν μέρη και από τον DOC και αντιστρόφως. Ο ρόλος των βακτηρίων, της ανάβρασης της στήλης, των κολλοειδών, των εξωκυτταρικών ενζύμων στη μορφή του POC δεν είναι ξεκάθαρος[155]. Το κλάσμα POC μπορεί επίσης να παραχθεί μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων στη διεπιφάνεια αέρος – θαλάσσης[156] [157] από το DOC. Ωστόσο, η σημαντικότητα των αντιδράσεων αυτών στον κύκλο του C χρειάζεται περαιτέρω αποσαφήνιση.

Η μέση ηλικία του DOC στον ωκεανό εκτιμάται σε 3400 χρόνια[158] και άρα ο POC που έχει προέλθει από τον DOC, δεν είναι μόνο αδρανής, αλλά έχει και μεγάλη ηλικία. Ο αδρανής POC πιθανώς καταλαμβάνει του οργανικού άνθρακα που καταλήγει στα ιζήματα. Η μέση ηλικία του οργανικού άνθρακα που βρίσκεται στα ιζήματα ή σε περιβάλλοντα χαμηλών βαθών εχει βρεθεί να είναι 2000 – 3000 και 200 – 400 χρόνια, αντίστοιχα[159].

Δυσκολίες στη συλλογή δειγμάτων μεγάλου όγκου για ανάλυση POC έχουν ως αποτέλεσμα την μη επαρκή ταυτοποίηση της χημικής τους σύστασης[160]. Δείγματα για ανάλυση POC συλλέγονται με φίλτρανση μεγάλων ποσοτήτων θαλασσινού νερού. Μετρήσεις φυτοπλαγκτού και παρόμοιων ενώσεων, όπως ATP, χλωροφύλλης και DNA έχουν αποδώσει βαθιά γνώση για τη σχετική σύσταση της POC[161]. 20 – 50 % του POC είναι προϊόντα υδρόλυσης πρωτεϊνών και άλλων αζωτούχων συστατικών[162], όπως και λιπιδίων[163].

5.6 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ (PRIMARY PRODUCTION)

Πρωτογενής παραγωγή είναι η παραγωγή οργανικών ενώσεων προερχόμενων από ανόργανα συστατικά μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης ή της χημειοσύνθεσης (διαδικασία παραγωγής ενέργειας προερχόμενης από τη μετατροπή ανόργανων συστατικών σε CO_2 και υδατάνθρακες και η οποία συγκρίνεται με τη φωτοσύνθεση). Οι οργανισμοί, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την πρωτογενή παραγωγή είναι γνωστοί ως πρωτογενείς παραγωγοί ή αυτότροφοι και σχηματίζουν τη βάση της τροφικής αλυσίδας. Στα χερσαία οικοσυστήματα υπεύθυνα για την πρωτογενή παραγωγή είναι τα φυτά, ενώ στα ωκεάνια τα άλγη.

Στο πιο θεμελιώδες επίπεδο, πρωτογενής παραγωγή είναι η σύλληψη και αποθήκευση ενέργειας από ζωντανούς οργανισμούς. Η πηγή της ενέργειας αυτής είναι η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια (φωτόνια) από τον ήλιο. Πολύ μικρότερο ποσοστό της πρωτογενούς παραγωγής οφείλεται στην αξιοποίηση ενέργειας παραγόμενης από χημικές αντιδράσεις. Η ενέργεια αυτή χρησιμοποιείται για τη σύνθεση σύμπλοκων οργανικών μορίων από απλούστερες ανόργανες ενώσεις, όπως CO_2, CH_4 και H_2O. Οι δυο επόμενες αντιδράσεις είναι απλουστευμένα παραδείγματα φωτοσύνθεσης και χημειοσύνθεσης.

$$v\ CO_2 + v\ H_2O + \textit{light} \longrightarrow (CH_2O)_v + v\ O_2$$

$$v\ CO_2 + O_2 + (2v+2)\ H_2S \longrightarrow (CH_2O)_v + (2v+2)\ S + (v+2)\ H_2O$$

Και στις δυο περιπτώσεις, το τελικό προϊόν είναι υδατάνθρακες, οι οποίοι μπορούν να αποτελέσουν πρώτες ύλες για το σχηματισμό περισσότερο πολύπλοκων ενώσεων, όπως πρωτεϊνών ή DNA. Επίσης, η κατανάλωση των πρωτογενών παραγωγών από ετερότροφους οργανισμούς, όπως ζώα, μεταφέρει τις οργανικές ενώσεις (άρα και την ενέργεια που περικλείεται σε αυτές) στην τροφική αλυσίδα, τροφοδοτώντας ολόκληρο το γήινο οικοσύστημα[164 165].

5.7 ΧΕΡΣΑΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Στην ξηρά σχεδόν όλη η πρωτογενής παραγωγή προκαλείται από ανώτερα φυτά, ενώ ένα μικρό ποσοστό από τη δράση των αλγών. Ανώτερα φυτά θεωρούνται οι οικογένειες των δέντρων, λουλουδιών και χόρτων, δηλαδή ευρέως διαδεδομένα στο περιβάλλον φυτά, καθώς επίσης και φτέρες και βρύα, δηλαδή είδη που έπαιξαν σημαντικό ρόλο σε παλιότερες εποχές της γήινης ιστορίας. Η πρωτογενής παραγωγή στην ξηρά εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως η τοπική θερμοκρασία και υδρολογία. Όταν τα φυτά είναι έτοιμα να αποικήσουν στην επιφάνεια της γης, η φυτική βιομάζα περικόπτεται σε περιοχές, όπως ερήμους, οι οποίες είναι είτε πολύ θερμές, είτε πολύ ψυχρές, ή όπου η διαθεσιμότητα του νερού είναι περιορισμένη (πράγμα το οποίο συνήθως είναι συγγενές με ακραίες θερμοκρασίες).

Το νερό καταναλώνεται από τα φυτά μέσω των διεργασιών της φωτοσύνθεσης και της διαπνοής. Η τελευταία διεργασία (η οποία είναι υπεύθυνη για περίπου 90 % της κατανάλωσης του νερού) περιγράφεται ως η εξάτμιση του νερού από τα φύλλα των φυτών. Αυτό επιτρέπει στα φυτά να μεταφέρουν νερό και ορυκτά θρεπτικά συστατικά από το

έδαφος. Η διεργασία αυτή γίνεται σε συγκεκριμένα σημεία του φύλλου (stomata), τα οποία ρυθμίζουν την παροχή CO_2 από την ατμόσφαιρα, έτσι ώστε μείωση της απώλειας νερού να συνεπάγεται μείωση του κέρδους σε CO_2 [166].

5.8 ΩΚΕΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Αντίστροφα σε σχέση με το τι συμβαίνει στην ξηρά, στη θάλασσα σχεδόν όλη πρωτογενής παραγωγή προκαλείται από άλγη, ενώ σε μικρό ποσοστό συμβάλλουν τραχειόφυτα και άλλα είδη. Τα άλγη περικλείουν διάφορα είδη οργανισμών, τα οποία ποικίλλουν από μεμονωμένα κύτταρα έως ανεπτυγμένα φύκια. Περικλείουν αυτότροφους οργανισμούς από πληθώρα ειδών: προκαρυωτικά βακτήρια (eubacteria – archaebacteria) και τρεις κατηγορίες ευκαρυωτικών βακτηρίων (πράσινα, καφέ και κόκκινα άλγη). Τα τραχειόφυτα αντιπροσωπεύονται στη θάλασσα από είδη φυκιών όπως *Posidoniaceae, Zosteraceae, Hydrocharitaceae* και *Cymodoceaceae*.

Εν αντιθέσει με το τη συμβαίνει στην ξηρά, η πλειονότητα της πρωτογενούς παραγωγής στους ωκεανούς προκαλείται από μικροσκοπικούς οργανισμούς, το φυτοπλαγκτόν. Μεγαλύτεροι αυτότροφοι οργανισμοί, όπως φύκια, παραμένουν έγκλειστα στις παράκτιες περιοχές ή σε γειτονικές περιοχές χαμηλών βαθών, όπου μπορούν να επικολληθούν στο θεμελιώδες υπόστρωμα, αλλά παραμένουν στην ευφωτική ζώνη[167].

Οι παράμετροι ρύθμισης της πρωτογενούς παραγωγής είναι επίσης διαφορετικοί στη θάλασσα από ότι στην ξηρά. Η διαθεσιμότητα του νερού είναι αδιαμφισβήτητη, ενώ και η αλατότητα μπορεί να είναι σημαντική. Επίσης, η θερμοκρασία, η οποία επηρεάζει τη μεταβολική πορεία, δεν παρουσιάζει ευρείς διακυμάνσεις στη θάλασσα, από ότι στην ξηρά, επειδή η θερμοχωρητικότητα του θαλασσινού νερού περιορίζει τις θερμοκρασιακές αλλαγές. Επίσης, η διαθεσιμότητα του φωτός, δηλαδή η πηγή της ενέργειας για τη φωτοσύνθεση, καθώς και τα θρεπτικά διαδραματίζουν αποφασιστικό ρόλο στη ρύθμιση της πρωτογενούς παραγωγής στη θάλασσα[168].

Η ηλιόφωτη ζώνη των ωκεανών λέγεται ευφωτική ζώνη (euphotic zone). Πρόκειται για ένα σχετικά λεπτό στρώμα, περίπου 10 – 100 m από την επιφάνεια, όπου υπάρχει αρκετό φως για τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Για πρακτικούς λόγους η ευφωτική ζώνη ορίζεται έως εκείνο το βάθος, στο οποίο το φως φθάνει το 1 % της αντίστοιχης επιφανειακής τιμής. Το

φως εξασθενεί όσο το βάθος αυξάνει, λόγω της απορρόφησης ή της σκέδασης, που προκαλείται από το νερό ή από τη διαλυτή ή σωματιδιακή ύλη[169].

Η φωτοσύνθεση στην υδάτινη στήλη προσδιορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις της ευφωτικής ζώνης και της στοιβάδας ανάπτυξης. Τυρβώδης ανάμιξη από την ενέργεια του ανέμου στην επιφάνεια ομογενοποιεί την υδάτινη στήλη κατακόρυφα. Όσο βαθύτερη είναι το στρώμα ανάμιξης, τόσο λιγότερη η ποσότητα του φωτός, που αναχαιτίζεται από το φυτοπλαγκτό. Όταν είναι βαθύτερη από την ευφωτική ζώνη, τότε το φυτοπλαγκτό χρειάζεται πολύ χρόνο για να αναπτυχθεί. Το μέγιστο βάθος του στρώματος ανάμιξης, όπου μπορεί να υπάρξει ανάπτυξη φυτοπλαγκτού καλείται κρίσιμο βάθος. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στο νερό υπάρχουν διαθέσιμα θρεπτικά συστατικά, η πρωτογενής παραγωγή συμβαίνει όταν το στρώμα ανάπτυξης είναι πιο ρηχή από το κρίσιμο βάθος[170].

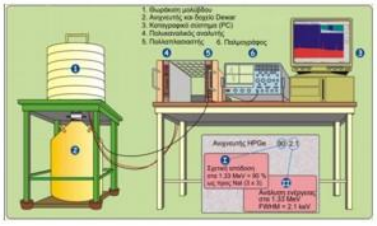
Όπως έχει ειπωθεί, το φυτοπλαγκτό χρησιμοποιεί τα θρεπτικά του στρώματος ανάμιξης. Ωστόσο, και κάτω από το στρώμα ανάμιξης το φυτοπλαγκτό μπορεί να αναπτυχθεί αν υπάρχει αρκετό φως και θρεπτικά συστατικά. Πολλές φορές παρατηρείται το φαινόμενο πληθυσμοί φυτοπλαγκτού να βυθίζονται εξαιτίας της βαρύτητας, παρασύροντας θρεπτικά συστατικά σε βαθύτερα στρώματα, ακόμη και εκτός της ευφωτικής ζώνης. Το γεγονός αυτό έχει σημαντικό αντίκτυπο στον παγκόσμιο κύκλο του άνθρακα. Τα ανόργανα θρεπτικά συστατικά, όπως τα νιτρικά, τα φωσφορικά και τα πυριτικά είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των κυττάρων του φυτοπλαγκτού. Αν ένα από τα θρεπτικά συστατικά εκδιωχθεί, για παράδειγμα τα νιτρικά, τότε η πρωτογενής παραγωγή μειώνεται δραματικά[171].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΟΡΓΑΝΑ – ΜΕΘΟΔΟΙ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ











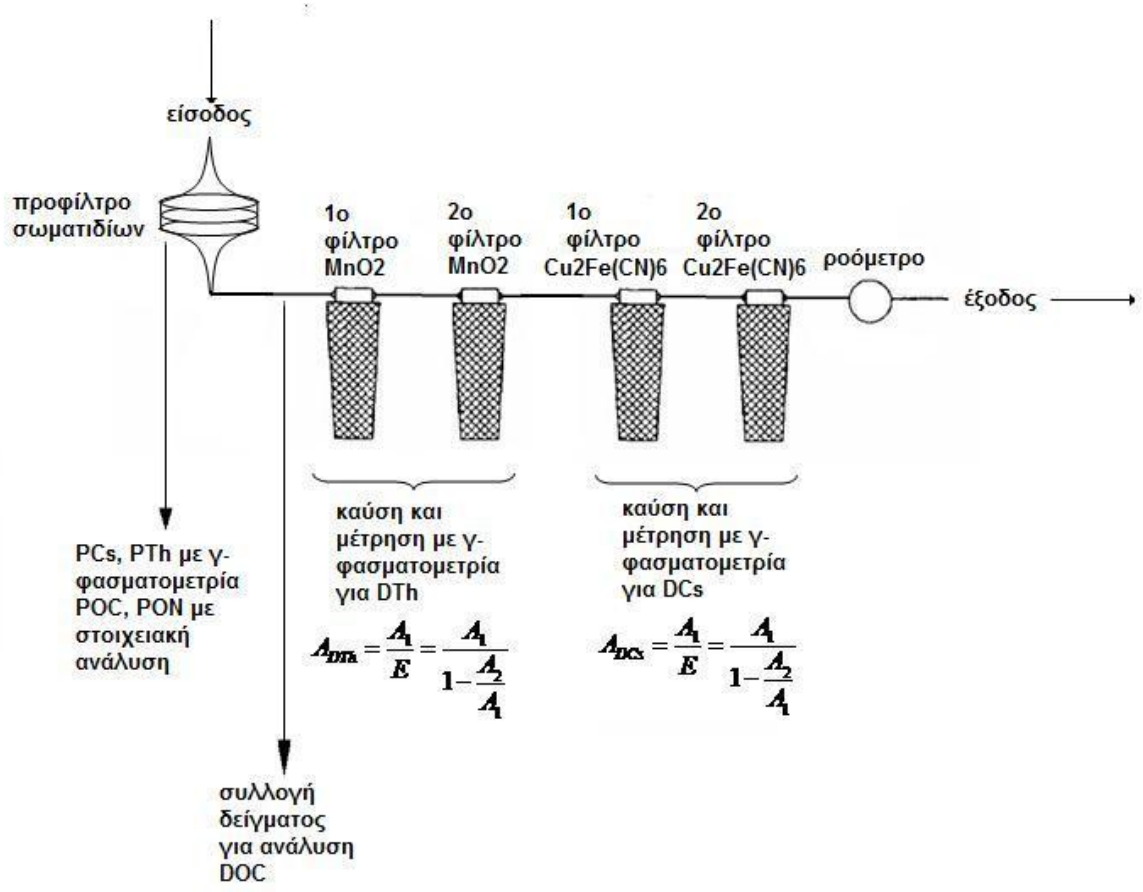


6 ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μέθοδος προσυγκέντρωσης για τον τελικό προσδιορισμό ^{137}Cs και ^{234}Th με σκοπό τη μέτρηση σε γ- φασματομετρική ανάλυση. Επιχειρείται, επίσης, ο προσδιορισμός του σωματιδιακού (POC) και του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC). Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον προσδιορισμό των ραδιονουκλιδίων βασίζεται στην προσυγκέντρωση τους επί τόπου (*in situ*), με τη χρήση φυγοκεντρικής αντλίας. Οι χρησιμοποιούμενες αντλίες, τα χαρακτηριστικά των οποίων περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω, αποτελούνται από ένα κινητήρα, προφίλτρο για κατακράτηση των σωματιδίων, τέσσερα καλύμματα πολυαιθυλενίου, που περιέχουν τα φίλτρα για τα διαλυτά συστατικά και ένα ροόμετρο για τη μέτρηση του όγκου του δείγματος.

Στην περίπτωση των εν διαλύσει ραδιονουκλιδίων το τελικό δείγμα είναι στάχτη, που προέρχεται από την καύση των φίλτρων, στα οποία είναι δεσμευμένα. Το τελικό δείγμα φέρεται σε ειδικό κυάθιο μέτρησης για μέτρηση σε γ - φασματομετρική διάταξη. Σχετικά με το σωματιδιακό κλάσμα των ραδιονουκλιδίων, το χρησιμοποιούμενο φίλτρο (διαμέτρου 142 mm και μεγέθους πόρων 0.6 μm, Whatman GF/A) μετράται απευθείας σε γ- φασματομετρική διάταξη. Όσον αφορά στον προσδιορισμό του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα, τα ίδια φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τα σωματιδιακά ραδιονουκλίδια αναλύονται εν συνεχεία με στοιχειακή ανάλυση σε TruSpec CHN Leco analyzer. Το νερό που εχει εγκλωβιστεί μέσα στην αντλία (και άρα εχει ήδη φιλτραριστεί στα 0.6 μm) συλλέγεται σε μπουκαλάκια των 50 mL και αναλύεται σε Shimadzu TOC 5000 analyzer για διαλυτό άνθρακα. Σχηματικά, η αρχή της μεθοδολογίας που χρησιμοποιείται φαίνεται στην Εικόνα 6.1.



Εικόνα 6.1: Η χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία συνοπτικά

6.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1. Στερεό $K_4[Fe(CN)_6]$.$3H_2O$ p.a. 99.5% (Fluka 250 g)
2. Στερεό $Cu(NO_3)_2$.$3H_2O$ p.a. 98% (Fluka 250 g)
3. $MnCl_2.4H_2O$ p.a. 99.0 % (Riedel – de Haen 1 kg)
4. HNO_3 p.a. 65% (Carlo Erba 1 l) για τη ρύθμιση του pH
5. Σημειακές πηγές για τη βαθμονόμηση της ενέργειας του συστήματος γ – φασματομετρίας (Isotope Products Europe Blaseg GMBH)
6. Εμποτισμένα με $^{226}RaNO_3$ φίλτρα ενεργότητας 240 Bq για τη βαθμονόμηση της απόδοσης του συστήματος γ- φασματομετρίας (Isotope Products Europe Blaseg GMBH) με σχετική απόδοση 20 %, που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ^{137}Cs
7. Διάλυμα “mixed standard” των ραδιονουκλιδίων ^{241}Am, ^{109}Cd, ^{139}Ce, ^{57}Co, ^{60}Co, ^{137}Cs, ^{203}Hg, ^{113}Sn, ^{85}Sr, ^{88}Y συνολικής ενεργότητας 5202 Bq για τη βαθμονόμηση της απόδοσης του συστήματος γ- φασματομετρίας με σχετική απόδοση 90 % για τις

μετρήσεις του ^{234}Th, με σκοπό την παραγωγή περισσότερων φωτοκορυφών στις χαμηλότερες ενέργειες του φάσματος.

6.3 ΣΚΕΥΗ

1. Ποτήρι ζέσης 5 και 10 L
2. Ογκομετρική φιάλη 1 L
3. Ογκομετρικός κύλινδρος 2000 mL
4. Σιφώνια των 10 mL
5. Ποτήρια ζέσης των 10 και 50 mL
6. Μπουκαλάκια των 50 mL με πώμα για τη συλλογή δειγμάτων DOC
7. CWC 10" inch – Cotton Wound Cartridge 1 μm (Εικόνα 6.2)
8. Φίλτρα υαλονημάτων (glass fiber) διαμέτρου 142 mm για σωματίδια και μεγέθους πόρων 0.6 μm (Whatman GF/A filters)



Εικόνα 6.2: Τα χρησιμοποιούμενα φίλτρα

9. Κυάθιο μέτρησης (white cup) για γ - φασματομετρία. Το κυάθιο μέτρησης χαρακτηρίζεται από ύψος 2 cm, 68 cm διάμετρο και καλύπτεται από ένα πλέξιγκλας υλικό 2 mm πάχους και εφαρμόζεται πάνω στον κρύσταλλο Ge (HpGe) (Εικόνα 6.3).



Εικόνα 6.3: Το κυάθιο μέτρησης

6.4 ΟΡΓΑΝΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

1. Περισταλτική αντλία Watson – Marlow Briendel 620R
2. Mark Electronic Balance, Bell Engineering
3. Κλίβανοι για την αποτέφρωση των δειγμάτων (Εικόνα 6.4)



Εικόνα 6.4: Οι κλίβανοι αποτέφρωσης

4. Στοιχειακός αναλυτής TruSpec CHN Leco analyzer (Εικόνα 6.5)



Εικόνα 6.5: Ο στοιχειακός αναλυτής

5. Shimadzu TOC analyzer 5000 (Εικόνα 6.6)



Εικόνα 6.6: Αναλυτής TOC

6. 2 συστήματα γ – φασματομετρίας. Χρησιμοποιούνται υψηλής ανάλυσης φασματομετρικές διατάξεις ακτίνων γ- με ανιχνευτές υπερκαθαρού Γερμανίου (HpGe detector), σχετικής απόδοσης 90% (CANBERRA Coaxial Ge Detector Systems) σε συνδυασμό με πρόγραμμα για ηλεκτρονικό υπολογιστή (software CANBERRA Genie 2000) και σχετικής απόδοσης 20 % σε συνδυασμό με πρόγραμμα για ηλεκτρονικό υπολογιστή (software Ortec) [172] [173] (βλέπε Εικόνα 6.11).

6.5 ΟΡΓΑΝΑ ΠΕΔΙΟΥ

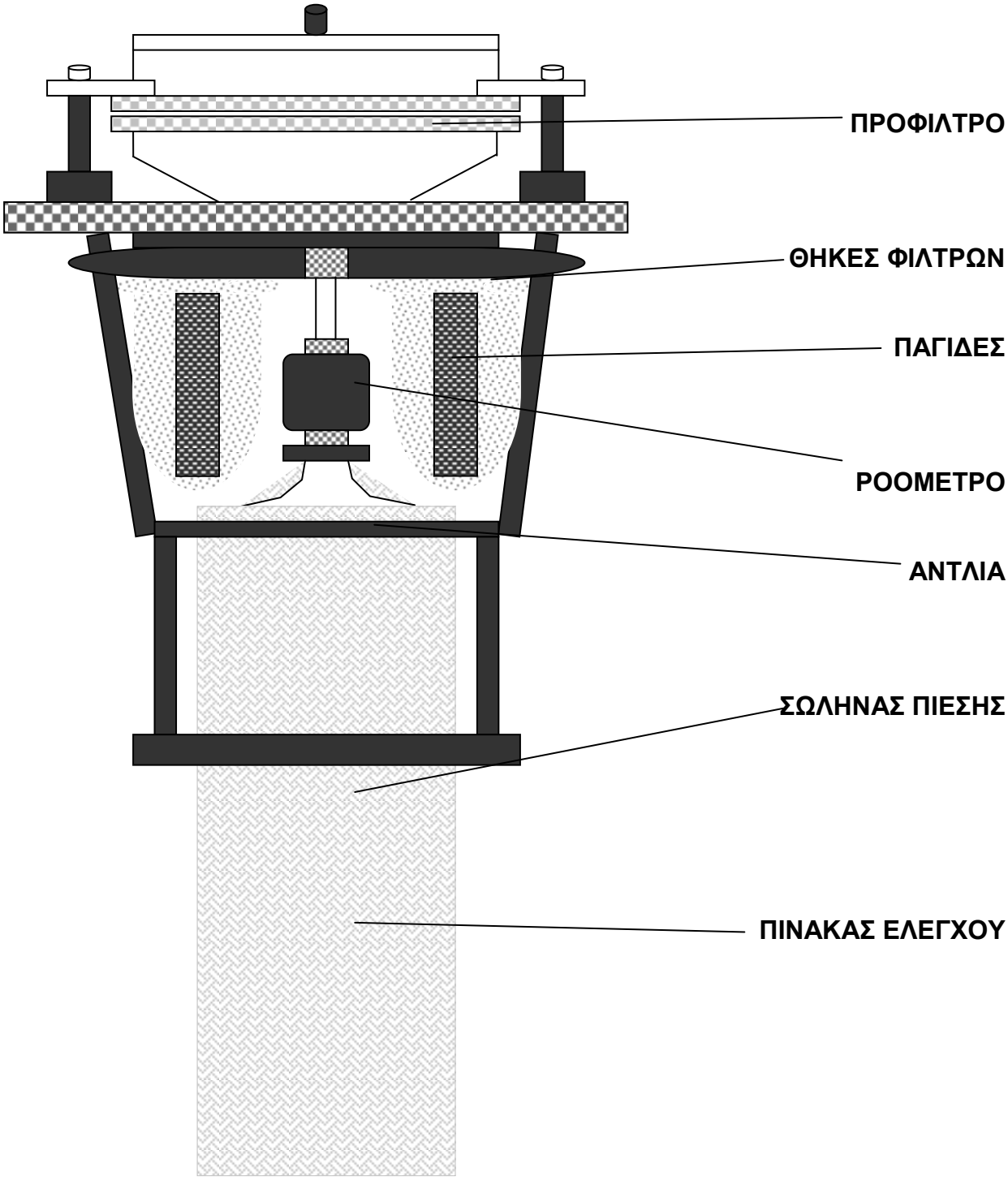
1 Πολύμετρο YSI 53 για τη μέτρηση της θερμοκρασίας, του pH, της αγωγιμότητας και της αλατότητας του νερού με επέκταση καλωδίου 15 m.

2 Δειγματολήπτης *in situ* προσυγκέντρωσης (εμπλουτισμού) δείγματος – φυγοκεντρική αντλία Mark III. Χρησιμοποιείται ο δειγματολήπτης ανοικτού πελάγους Mark 3 της εταιρίας Challenger Oceanic Systems and Services (COSS, UK) (Εικόνα 6.7). Σκοπός της χρήσης της συσκευής είναι η παραγωγή ικανοποιητικού όγκου δείγματος για αναλύσεις ραδιονουκλιδίων, ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως αυτές που συναντώνται σε μεσαία ωκεάνια βάθη. Έτσι, δεν χρειάζεται να μεταφερθούν στο εργαστήριο οι μεγάλες ποσότητες ύδατος, που απαιτούνται για τέτοιου είδους αναλύσεις. Ο δειγματολήπτης είναι σχεδιασμένος να φιλτράρει περισσότερο από 1 m^3 νερού σε 1 ώρα. Ο όγκος του νερού, ο οποίος φιλτράρεται, εξαρτάται από τη συγκέντρωση των κατακρατούμενων σωματιδίων, τη διάρκεια της άντλησης, τη διάμετρο και το πλέγμα των χρησιμοποιούμενων φίλτρων. Η συγκεκριμένη μονάδα είναι κατασκευασμένη να λειτουργεί έως 5500 m βάθος [174].



Εικόνα 6.7: Δειγματολήπτης *in situ* εμπλουτισμού δείγματος

Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για μαγνητική φυγόκεντρο αντλία, τοποθετημένη στο πάνω μέρος ενός σωλήνα πίεσης. Αποτελείται από τον κινητήρα, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες για την παραγωγή ενέργειας, τον ανεξάρτητο φορτιστή (power supply) και ένα χρονόμετρο για τον έλεγχο της δειγματοληψίας. Ο όγκος της δειγματοληψίας ελέγχεται από ένα μηχανικό ροόμετρο (Εικόνα 6.8 - Πίνακας 6.1).



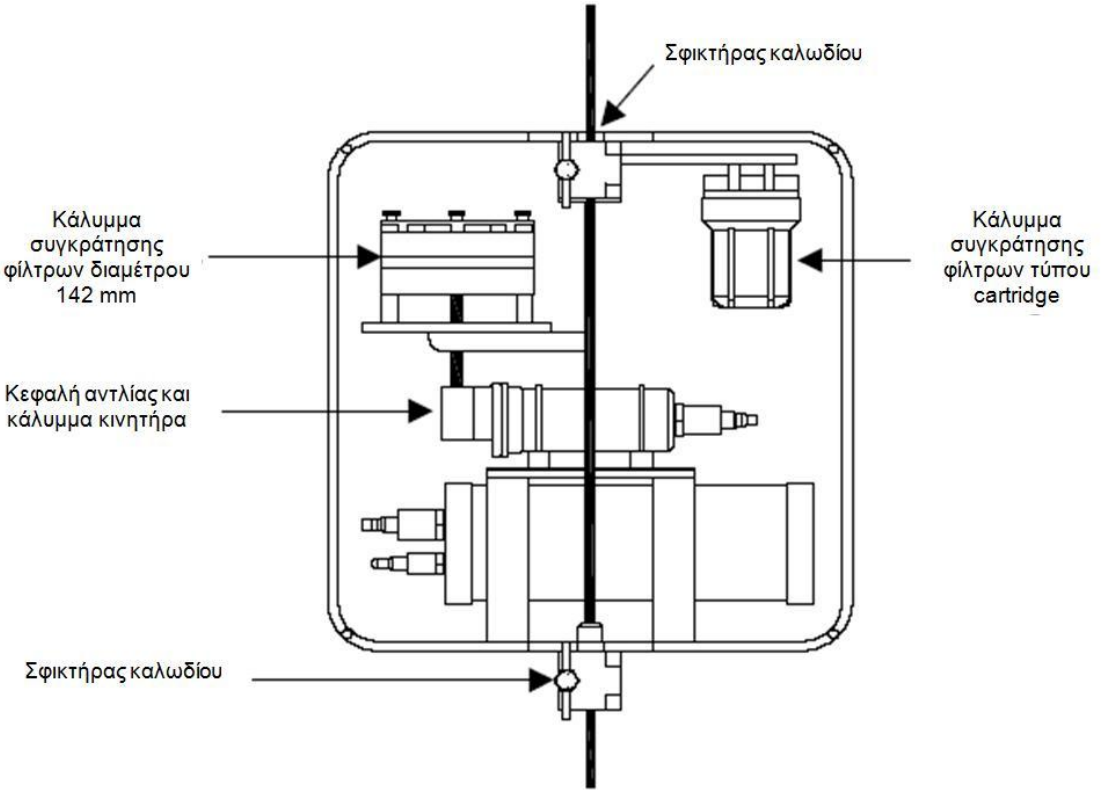
Εικόνα 6.8: Αναλυτικά τα μέρη του δειγματολήπτη

Πίνακας 6.1: Προδιαγραφές ενός Mark III δειγματολήπτη[174]

Σωλήνας Πίεσης	*Κράμα αργιλίου σε άνοδο, νάιλον σφικτήρες και βάσεις, συνδέσεις και καλώδια από τιτάνιο.*
Αντλία	*Φυγόκεντρος αντλία με κεραμικές επιφάνειες και με κινητήρα που λειτουργεί με ηλεκτρομαγνήτη*
Θήκες Φίλτρων	*Θήκες διαμέτρου 293 mm από πολυπροπυλένιο*
Προφίλτρο	*Δισκοειδή φίλτρα Domnic Hunter Asypore για ραδιενεργούς πυρήνες από συνθετική κυτταρίνη, πορώδους 1-5 μm*
Φυσίγγια (Cartridges)	*2-4 φίλτρα σε σειρά (Scavengers) για ραδιενεργούς πυρήνες. Πχ. Nuclepore μεγέθους 0.4-1 μm, μίγματος οξειδίων του Mn για τη δέσμευση των ισοτόπων του ουρανίου, ή σιδηροκυανιούχων για διαλυτοποιημένα συστατικά*
Μπαταρίες	*Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μολύβδου-οξέος 2x16 V, 5 A ή μη επαναφορτιζόμενες αλκαλικές*
Χρονόμετρο	*Μαγνητικά ενεργοποιήσιμο χρονόμετρο, με 999.9 hr χρονοκαθυστέρηση και 9.9 hr χρόνο άντλησης ή Laptop*
Ροόμετρο	*Μηχανικό ροόμετρο μετακινούμενο με ακρίβεια ± 2% για ταχύτητες ροής 100-300 l/min*
Ανάπτυξη	*Καλώδια πλοίου για ωκεάνιο βάθος-χρήση αγώγιμου καλωδίου*
Διαστάσεις	*1000 mm μήκος x 400 mm πλάτος x 500 mm πάχος*
Βάρος στον Αέρα	*40 kg ανεξάρτητο από τη διαμόρφωση*
Βάρος στο Νερό	*20 kg ανεξάρτητο από τη διαμόρφωση*
Όγκος Δείγματος	*Περίπου 1000 L hr^{-1} για μεσαία ωκεάνια βάθη*
Μετρούμενο Βάθος	*5500 m*

3 Δειγματολήπτης *in situ* προσυγκέντρωσης (εμπλουτισμού) δείγματος – φυγοκεντρική αντλία McLane. Ο δειγματολήπτης McLane LV-WTS (Εικόνα 6.9) έχει την ικανότητα να συλλέγει αιωρούμενα και διαλυτά συστατικά με τη χρήση δισκοειδών φίλτρων (disc filters) και φίλτρων ιοντοανταλλαγής (cartridge filters). Ο δειγματολήπτης λειτουργεί σε εύρος θερμοκρασιών 0 – 50 ^{o}C, σε βάθη έως 5500 m. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα συλλογής βιολογικών δειγμάτων, μιας και η ροή, καθώς και ο όγκος άντλησης εξαρτώνται από τον

χειριστή. Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας το σύστημα συλλέγει πληροφορίες για το χρόνο, τον όγκο, την πίεση, τη ροή.

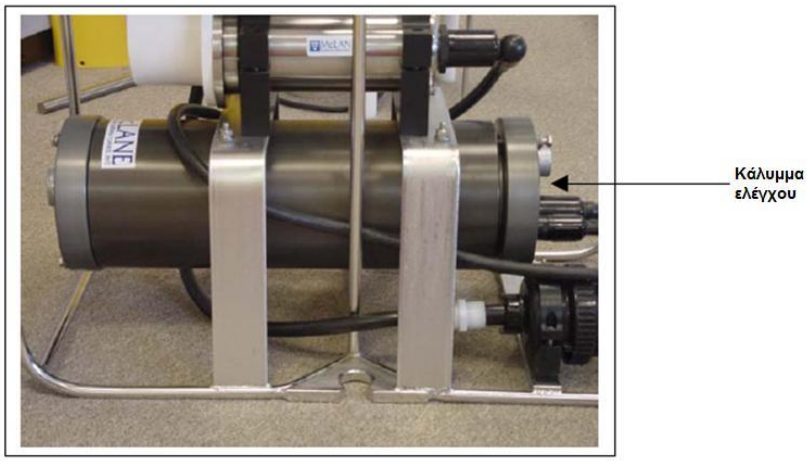




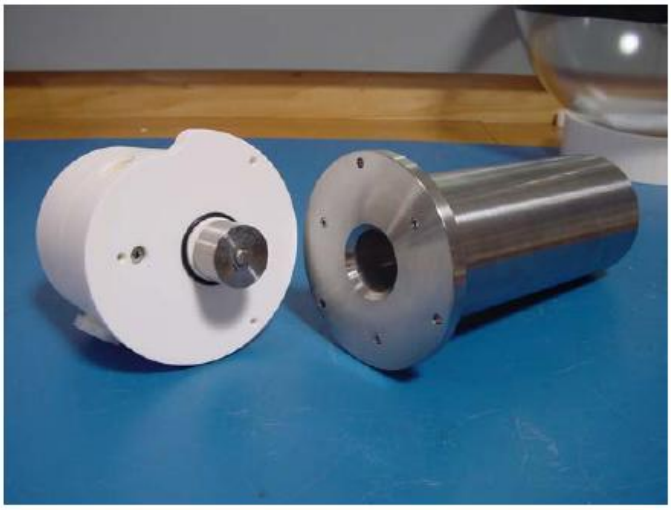
Εικόνα 6.9: Δειγματολήπτης McLane LV-WTS[175]

Ο LV-WTS αποτελείται από τα παρακάτω όργανα:

- Σωλήνας πίεσης, ο οποίος περιέχει τις μπαταρίες και τα μηχανικά μέρη της αντλίας και το κάλυμμα ελέγχου



- Την κεφαλή της αντλία



- Συσκευή συγκράτησης φίλτρων πολλαπλών σταδίων



Πίνακας 6.2: Προδιαγραφές δειγματολήπτη McLane[176]

Διαστάσεις	*μάκρος* *πλάτος* *ύψος*	*92 cm* *60 cm* *33 cm*
Βάρος	*στον αέρα* *στο νερό*	*51 kg* *34 kg*
Φίλτρα	*υλικό συγκράτησης* *διάμετρος φίλτρων*	*μαύρη ακετάλη* *142 mm*
	Τύποι Αντλιών	
LV04	*ροή/σφάλμα* *μέγιστος όγκος* *τύπος φίλτρου*	*1-4 L/min/± 3 %* *1500 L (10 Amp μπαταρίες)* *0.4 μm Nuclepore ή άλλα φίλτρα μεμβράνης*
LV08	*ροή/σφάλμα* *μέγιστος όγκος* *τύπος φίλτρου*	*4-8 L/min/± 5 %* *5000 L (10 Amp μπαταρίες)* *GFF, QMA ή άλλα φίλτρα μεμβράνης*
LV20	*ροή/σφάλμα* *μέγιστος όγκος* *τύπος φίλτρου*	*10-20 L/min/± 5 %* *8000 L (10 Amp μπαταρίες)* *μεγάλου πορώδους ή Mesh φίλτρα*
LV30	*ροή/σφάλμα* *μέγιστος όγκος* *τύπος φίλτρου*	*15-30 L/min/± 5 %* *12000 L (10 Amp μπαταρίες)* *μεγάλου ανοίγματος Mesh φίλτρα*
LV50	*ροή/σφάλμα* *μέγιστος όγκος* *τύπος φίλτρου*	*25-50 L/min/± 5 %* *15000 L (10 Amp μπαταρίες)* *μεγάλου ανοίγματος Mesh φίλτρα*
Κάλυμμα Ελέγχου	*μεταλλικό υλικό* *τροφοδοτικό* *συνδέσεις*	*6061-T6 σκληρό αλουμίνιο* *24 αλκαλικές μπαταρίες* *συριακές (RS-232)*
Πλαίσιο	*τύπος/υλικό*	*τύπος 316 ηλεκτρο-εξευγενισμένη ανοξείδωτη ατσάλινη συγκόλληση/ισχυρή πλάτη με σφικτήρες για καλώδια*
Κυλινδρικά Φίλτρα	*τύπος/υλικό*	*10 inch cotton wound εμπορίου*
Συνθήκες Χειρισμού	*μέγιστο βάθος* *θερμοκρασία*	*5500 m* *0-50 °C*

6.6 ΜΕΘΟΔΟΙ

6.6.1 Προσδιορισμός των ραδιονουκλιδίων ^{234}Th και ^{137}Cs με προσυγκέντρωση του δείγματος στο πεδίο (in situ)

1. Προετοιμασία των φίλτρων στο εργαστήριο

Πολλά σιδηροκυανιούχα μέταλλα μετάπτωσης έχουν χρησιμοποιηθεί για περίπου 30 χρόνια για να συλλέξουν διαλυτό καίσιο από το θαλασσινό νερό, μέσω καταβύθισης ή «επί τόπου» προσρόφησης[177] [178] [179]*. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης των σιδηροκυανιούχων μετάλλων μετάπτωσης είναι πολλά κι έχουν να κάνουν κυρίως με τη ζελατινώδη μορφή τους, δηλαδή μπορούν να προσκολλώνται πιο εύκολα ως υποστηρικτικά υλικά. Επίσης, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα ορισμένων τέτοιων συμπλόκων είναι πάρα πολύ μεγάλη, μπορούν πολύ εύκολα να παρασκευαστούν στο εργαστήριο και τέλος το κόστος, που συνοδεύει τη χρήση τους, είναι πολύ χαμηλό*[180]*.*

Οι τύποι των σιδηροκυανιούχων συμπλόκων, που χρησιμοποιούνται ως ανόργανοι ιοντοανταλλάκτες για το διαλυτό καίσιο (^{137}Cs*) περιλαμβάνουν τον σιδηροκυανιούχο χαλκό* $Cu_2[Fe(CN)_6]$*, τον σιδηροκυανιούχο ψευδάργυρο* $Zn_2[Fe(CN)_6]$ *και το κοβαλτιοκυανιούχο κάλιο* $K_4[Co(CN)_6]$ [181]*. Προτιμώνται συνήθως τα πρώτα δύο σύμπλοκα, εξαιτίας της υψηλής μηχανικής τους σταθερότητας και της πολύ μικρής περιεκτικότητας τους σε κάλιο. Η υψηλή μηχανική σταθερότητα είναι πολύ σημαντική για να μη μειωθεί καθόλου η προσρόφηση, όταν τα φίλτρα εκτεθούν στο θαλασσινό νερό.*

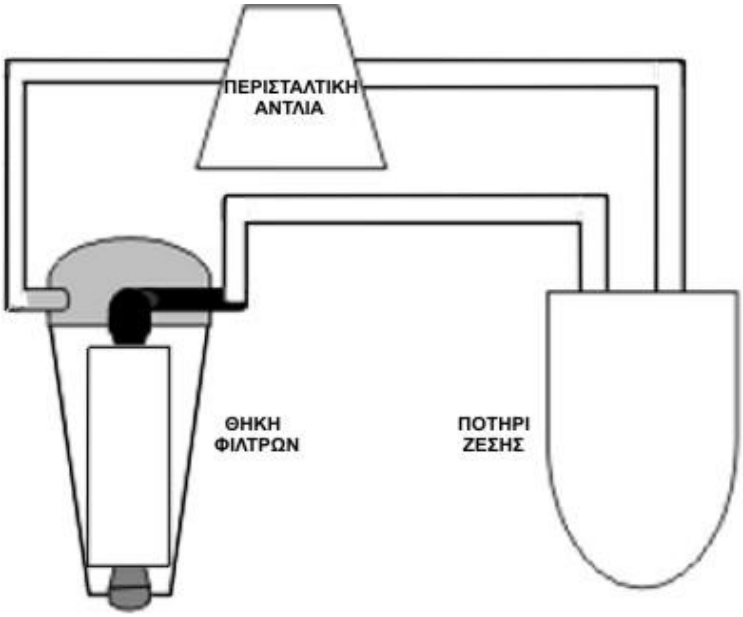
Όσον αφορά στον προσδιορισμό του διαλυτό θορίου με τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται το MnO_2 [182]*. Πρακτικά, τα «επί τόπου» δειγματοληπτικά συστήματα για το διαλυτό καίσιο και το διαλυτό θόριο με χρήση συμπλόκων συνίστανται στην προσρόφηση των υπό προσδιορισμό ραδιονουκλιδίων κατά τη διάρκεια κίνησης του πλοίου, με τη χρήση ειδικών φίλτρων για να συμβεί ιοντοανταλλαγή. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται ειδικά φίλτρα (cartridges), που έχουν προεπεξεργαστεί στο εργαστήριο και πάνω τους έχει τοποθετηθεί* $Cu_2[Fe(CN)_6]$ [183] [184] [185] *για τη δέσμευση του διαλυτού* ^{137}Cs *και* MnO_2 [186] *για τη δέσμευση του διαλυτού* ^{234}Th*.*

Όσον αφορά στον προσδιορισμό των ραδιονουκλιδίων σε σωματιδιακή μορφή, χρησιμοποιούνται φίλτρα υαλονημάτων (Whatman GF/A), διαμέτρου 142 mm και μεγέθους πόρων 0.6 μm. Τα ίδια φίλτρα χρησιμοποιούνται και για προσδιορισμό του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC).

2. Εμποτισμός (impregnation) κυλινδρικών φίλτρων cartridge με $Cu_2[Fe(CN)_6]$ στο εργαστήριο

5 g $K_4[Fe(CN)_6]$ διαλύονται σε 1000 mL H_2O και 5 g $Cu(NO_3)_2$ σε 500 mL H_2O. Παράλληλα, ένα blank φίλτρο, τύπου cartridge, εφαρμόζεται σε ειδικό δοχείο χωρητικότητας 1 L. Στο ίδιο δοχείο εισάγεται το διάλυμα του $K_4[Fe(CN)_6]$. Σε ποτήρι ζέσης 5000 mL εισάγεται το διάλυμα του $Cu(NO_3)_2$. Με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας πραγματοποιείται ανάμιξη των διαλυμάτων, μέχρι σχηματισμού καφε - κόκκινου διαλύματος[183] (Εικόνα 6.10). Λεπτό σημείο της διαδικασίας είναι ότι η αντίδραση πρέπει να συμβεί στο δοχείο που περιέχει το φίλτρο. Για το λόγο αυτό η ροή της περισταλτικής αντλίας αναστρέφεται συνεχώς στην αρχή. Αμέσως μετά, το τελικό διάλυμα $Cu_2[Fe(CN)_6]$ αφήνεται συνεχόμενα να κάνει κύκλο (ποτήρι ζέσης – δοχείο φίλτρου – ποτήρι ζέσης), ώστε να συμβεί όσο το δυνατό μεγαλύτερη εξασθένηση του καφε – κόκκινου χρώματος. Τότε το $Cu_2[Fe(CN)_6]$ έχει αποτεθεί στο φίλτρο. Τέλος, το διαβρεγμένο φίλτρο ξηραίνεται σε φούρνο στους 60 - 80 °C για περίπου 1 ημέρα, συσκευάζεται και καθίσταται έτοιμο για χρήση. Η αντίδραση σχηματισμού του $Cu_2[Fe(CN)_6]$ φαίνεται παρακάτω:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2\ Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu_2Fe(CN)_6 + 4\ KNO_3$$



Εικόνα 6.10: Διάταξη για τη διαβροχή των φίλτρων

3. Εμποτισμός (impregnation) κυλινδρικών φίλτρων catridge με MnO_2 στο εργαστήριο

3.8 g $KMnO_4$ διαλύονται σε 6 L H_2O και 8 g $MnCl_2$ σε 250 mL H_2O. Παράλληλα, ένα blank φίλτρο, τύπου cartridge, εφαρμόζεται σε ειδικό δοχείο χωρητικότητας 1 L. Στο ίδιο δοχείο εισάγεται το διάλυμα του $MnCl_2$. Σε ποτήρι ζέσης 10000 mL εισάγεται το διάλυμα του $KMnO_4$ και με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας πραγματοποιείται ανάμιξη των διαλυμάτων, μέχρι σχηματισμού του καφε - πράσινου διαλύματος του MnO_2 (Εικόνα 6.10).

Προσοχή πρέπει να δίνεται στο ότι η αντίδραση πρέπει να συμβεί στο δοχείο που περιέχει το φίλτρο. Για το λόγο αυτό η ροή της περισταλτικής αντλίας αναστρέφεται συνεχώς στην αρχή. Ένα άλλο σημαντικό σημείο είναι το γεγονός ότι καθώς η αντίδραση προχωρά το pH μειώνεται, λόγω σχηματισμού υδρογονοκατιόντων. Μελέτες έχουν δείξει ότι η μείωση αυτή του pH δρα παρεμποδιστικά στον περαιτέρω προσδιορισμό άλλων στοιχείων της ομάδας των ακτινιδών (πχ. Pu). Για το λόγο αυτό το pH ρυθμίζεται κατά διαστήματα στην τιμή 10 με προσθήκη 1 N NaOH[186]. Αμέσως μετά, το τελικό διάλυμα MnO_2 αφήνεται συνεχόμενα να κάνει κύκλο (ποτήρι ζέσης – δοχείο φίλτρου – ποτήρι ζέσης), ώστε να συμβεί όσο το δυνατό μεγαλύτερη εξασθένηση του καφε – πράσινου χρώματος του διαλύματος. Τότε το MnO_2 έχει αποτεθεί στο φίλτρο. Τέλος, το διαβρεγμένο φίλτρο ξηραίνεται σε φούρνο στους 60 - 80 ^oC για περίπου 1 ημέρα, συσκευάζεται και καθίσταται έτοιμο για χρήση. Η αντίδραση σχηματισμού του MnO_2 φαίνεται παρακάτω:

$$2KMnO_4 + 3MnCl_2 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+ + 6Cl^- + 2K^+$$

4. Προετοιμασία οργάνων στο εργαστήριο

Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη και πρέπει να γίνεται δυο μήνες πριν την ημέρα της δειγματοληψίας. Γίνεται έλεγχος των κεφαλών των αντλιών για υπολείμματα άλατος κι άλλες συσσωρευμένες ακαθαρσίες καθώς και επάλειψη των θηκών των φίλτρων και των o-ring στο τελικό καπάκι με Vaseline στα σημεία που βιδώνουν. Εν συνεχεία γίνεται έλεγχος της κατάστασης των μπαταριών και φόρτιση τους όταν είναι απαραίτητο. Επιπλέον, γίνεται έλεγχος των εργαλείων και των εφεδρικών που υπάρχουν. Τέλος, ελεγχόμενη λειτουργία των αντλιών[174].

5. Επί τόπου (in situ) δειγματοληψία μεγάλου όγκου θαλασσινού νερού με προσυγκέντρωση

- *Mark III: Στο εσωτερικό του σωλήνα πίεσης της αντλίας βρίσκεται ο πίνακας ελέγχου. Αυτός διαθέτει διακόπτες 'start' για την έναρξη λειτουργίας της αντλίας, 'stop' για τη διακοπή της, 'set' και 'test', που χρησιμεύουν για τη φόρτωση των χρόνων και την διαδικασία δοκιμής της αντλίας, την οθόνη LCD και τους περιστροφικούς διακόπτες ρύθμισης των χρόνων.*

Πρέπει να έχει σημειωθεί η αρχική ένδειξη του ροομέτρου, για να υπολογιστεί στο τέλος ο όγκος του νερού που διηθήθηκε. Για να τεθεί ο πραγματικός χρόνος απασφαλίζεται η αντλία, περνώντας τον μαγνήτη πάνω από τον διακόπτη 'stop' (ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος). Ρυθμίζονται οι επιθυμητοί χρόνοι (χρόνος καθυστέρησης και χρόνος άντλησης) με ένα κατσαβίδι, μέσω των ψηφιακών διακοπτών (κάθε δέκατο της μονάδας ισοδυναμεί με 6 λεπτά και κάθε μονάδα με ώρα). Πιέζεται το κουμπί 'set' και οι χρόνοι φορτώνονται στη ψηφιακή οθόνη. Η διαδικασία της χρονομέτρησης ξεκινά μόνο όταν ο μαγνήτης θα παραμείνει πάνω απ' το κουμπί 'start' για περισσότερο από 3 δευτερόλεπτα (ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος)[174].

- *McLane: Οι παράμετροι της δειγματοληψίας (πχ χρόνος καθυστέρησης, χρόνος άντλησης, ροή άντλησης) ρυθμίζονται με το πρόγραμμα crosscut μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Με την ίδια ακριβώς λογική ρυθμίζεται ο χρόνος καθυστέρησης και ο χρόνος άντλησης, μόνο που στην περίπτωση του δειγματολήπτη αυτού οι εργασίες γινονταί μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή για την αποφυγή προβλημάτων εισροής νερού στα ηλεκτρονικά μέρη του δειγματολήπτη.*

6. Ανάκτηση φίλτρων στον πεδίο

Τα όργανα στήνονται στο κατάστρωμα, ασφαλίζονται και σκουπίζεται το πλεονάζων νερό. Αμέσως μετά σημειώνεται η τελική ένδειξη του ροομέτρου και απομακρύνονται τα φίλτρα (δισκοειδή για σωματίδια και κυλινδρικά για διαλυτά), τα οποία μεταφέρονται στο εργαστήριο για ανάλυση[174].

7. Συντήρηση – αποθήκευση στο εργαστήριο

Ξεπλένονται καλά οι θήκες πολυαιθυλενίου με νερό για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα άλατος κι άλλες συσσωρευμένες ακαθαρσίες. Γίνεται επάλειψη των o-rings των θηκών και του τελικού με Vaseline. Καθαρίζονται καλά οι αντλίες και τα ροόμετρα με καθαρό νερό. Εν συνεχεία γίνεται αποσύνδεση των πακέτων των μπαταριών, μέσω των ειδικων συνδέσμων. Τέλος, τα όργανα πακετάρονται[174].

8. Επεξεργασία δειγμάτων στο εργαστήριο

Τα φίλτρα μεταφέρονται στο εργαστήριο για περαιτέρω επεξεργασία η οποία περιλαμβάνει, αρχικά, την ξήρανση τους. Αφήνονται για μια ημέρα στους 180 – 200 ^{o}C Αμέσως μετά, ανά 2 ώρες η θερμοκρασία αυξάνει κατά 40 ^{o}C μέχρι τελικής θερμοκρασίας 360 ^{o}C, οπότε και αφήνονται για άλλη μια ημέρα. Η στάχτη συλλέγεται προσεκτικά, μεταφέρεται σε ειδικά δοχεία (πλαστικά κυάθια μέτρησης) και αναλύεται με γ - φασματομετρία. Υπό την προϋπόθεση ότι τα δυο διαβρεγμένα φίλτρα έχουν την ίδια ικανότητα συλλογής και άρα προσρόφησης του ίδιου κλάσματος, μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του διαλυτού ραδιονουκλιδίου (που περνά από την αντλία). Αυτή η ποσότητα συμβολίζεται με A_{total} και εκφράζει τον όγκο του νερού, που φιλτράρεται, λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις ενεργότητος των 2 φίλτρων, που χρησιμοποιούνται ως παγίδες (scavengers) και ισούται με:

$$A_{total} = \frac{A_1}{E} = \frac{A_1}{1 - \frac{A_2}{A_1}}$$

όπου A_1 και A_2 είναι οι συγκεντρώσεις ενεργότητας σε Bq m^{-3} στο 1^{ο} και 2^{ο} φίλτρο αντίστοιχα[183 186 184].

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι για βέλτιστα αποτελέσματα ο λόγος A_2/A_1 πρέπει να είναι μεταξύ 0.2 και 0.3 για περίπου 1000 l όγκου. Μετά από μεγάλου όγκου φιλτράρισμα (πάνω από 2000 l) υπάρχει πιθανότητα να εμφανιστούν υψηλές τιμές του λόγου A_2/A_1, περίπου 0.5 - 0.8. Αυτό πρέπει να είναι αποτέλεσμα της απώλειας του ιοντοανταλλάκτη από το πρώτο φίλτρο και παγίδευσης του στο δεύτερο ή ενός κακώς κατασκευασμένου ή τοποθετημένου πρώτου φίλτρου, το οποίο επιτρέπει στο θαλασσινό νερό να ρέει κατά μήκος του φίλτρου χωρίς αποτελεσματική επαφή με τον προσροφητή[183].

Τα φίλτρα για τα σωματίδια (Whatman GF/A), αμέσως μετά τη δειγματοληψία και την επιστροφή στο εργαστήριο καταψύχονται στους – 25 ^{o}C. Εν συνεχεία μετρώνται ένα προς ένα με γ- φασματομετρία, στή γεωμετρία petri (διαμέτρου 145 mm και ύψους 8 mm) και καταψύχονται πάλι, για να χρησιμοποιηθούν για ανάλυση σωματιδιακού οργανικού άνθρακα.

6.6.2 Φασματομετρία γάμμα

1. Αρχή μεθόδου

Η μέθοδος δίνει πληροφορίες σχετικά με την ενεργότητα συγκεκριμένων ραδιονουκλιδίων σε ένα δείγμα, που παράγονται κατά την αυθόρμητη διάσπαση των πυρήνων σε διηγερμένες καταστάσεις των θυγατρικών νουκλιδίων. Ο ανιχνευτής καθαρού Γερμανίου (Ge) βρίσκεται σε κατάσταση θωράκισης (Εικόνα 6.11), με σκοπό να μειώσει την ανίχνευση γ - κβάντων από το γύρω περιβάλλον (ακτινοβολία υποβάθρου – background). Ο πολυκαναλικός αναλυτής είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή και τέλος, υπάρχει ένα καταγραφικό σύστημα[184] (πχ. Οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή ή εκτυπωτής).

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στα γ - κβάντα, που εκπέμπονται από το δείγμα αλληλεπιδρώντας με το υλικό του ανιχνευτή Γερμανίου (Ge), και τα οποία δημιουργούν ελεύθερα ηλεκτρικά φορτία. Τα φορτία αυτά μετακινούνται λόγω της υψηλής τάσης, που εφαρμόζεται στον ανιχνευτή, δημιουργώντας ασθενή παλμό ηλεκτρικού ρεύματος (ακριβέστερα ηλεκτρικού φορτίου). Ο παλμός αυτός διαφορίζεται και ενισχύεται αρχικά από τον προενισχυτή στο βαθμό που απαιτείται για την προσαρμογή του στην ευαισθησία του βασικού ενισχυτή. Ο τελευταίος ενισχύει γραμμικά περαιτέρω και διαμορφώνει τους παλμούς κατά τρόπο απαραίτητο για τη βέλτιστη λειτουργία του μετατροπέα πλάτους. Στη συνέχεια οι παλμοί μετατρέπονται από αναλογικοί σε ψηφιακοί. Ο έλεγχος του ύψους του παλμού (ψηφιακά) γίνεται από τον πολυκαναλικό αναλυτή (multichannel analyzer).

Τα περιεχόμενα της μνήμης μπορούν να απεικονίζονται γραφικά στην οθόνη του πολυκαναλικού ανιχνευτή, να μεταφέρονται για επεξεργασία στη μνήμη ηλεκτρονικού υπολογιστή και να καταγράφονται σε εκτυπωτή. Η γραμμικότητα του συνόλου των μετατροπών εξασφαλίζει την αναλογική σχέση μεταξύ της ενέργειας, που χάνει το γ - κβάντο στον όγκο του ανιχνευτή, και του αριθμού του στοιχείου της μνήμης που αντιστοιχεί στο ύψος του παλμού, στην οποία καταγράφεται το συμβάν της ανίχνευσης. Ο αριθμός των καταγραφών σε κάθε κανάλι είναι ανάλογος του αριθμού των συμβάντων αυτών, της συγκεκριμένης περιοχής ενέργειας.

Ένα μέρος των γ - κβάντων χάνουν το σύνολο της ενέργειας (απορροφώνται) στον ανιχνευτή και το μέρος αυτό δημιουργεί τις λεγόμενες φωτοκορυφές του φάσματος. Η πλήρης απορρόφηση της ενέργειας γίνεται στην περίπτωση αλληλεπίδρασης του γ - κβάντου με το υλικό του ανιχνευτή, μέσω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου ή σειράς αλληλεπιδράσεων που καταλήγουν στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Υπάρχει, επίσης, η δυνατότητα πλήρους απορρόφησης της ενέργειας του γ κβάντου μέσω γένεσης ηλεκτρονίου - ποζιτρονίου (δίδυμη γένεση), υπό την προϋπόθεση ότι τα δύο αυτά

σωματίδια θα απορροφηθούν στον όγκο του ανιχνευτή. Η δίδυμη γένεση προϋποθέτει ενέργεια γ ≥ (me^+ + me^-) = 1.022 MeV και την παρουσία δυναμικού. Ένα άλλο μέρος των κβάντων υφίστανται απώλεια μέρους της ενέργειας τους και απαρτίζουν τα συνεχή τμήματα 'Compton' και οπισθοσκέδασης του φάσματος, ενώ ένα άλλο μέρος των κβάντων δεν ανιχνεύεται καθόλου, γιατί δεν αλληλεπιδρά με το υλικό του ανιχνευτή.

Στην επόμενη εικόνα (Εικόνα 6.11) φαίνονται τα 2 συστήματα γ- φασματομετρίας, που υπάρχουν στο ΕΡΠ και αμέσως μετά ένα παράδειγμα τυπικού φάσματος ^{137}Cs και ^{134}Cs (Εικόνα 6.12). Η περιοχή ενεργειών περικλείεται μεταξύ 300 – 850 keV, ενώ η βαθμονόμηση είναι 1 κανάλι ανά keV (ch / keV). Η κορυφή εξαΰλωσης (annihilation peak), που φαίνεται στην Εικόνα 6.12*, οφείλεται στα συμβάντα εξαΰλωσης ηλεκτρονίου και ποζιτρονίου, τα οποία προκαλούνται στο υλικό που περιβάλλει τον ανιχνευτή (πχ. υλικό θωράκισης, το δείγμα κλπ.). Κατά την εξαΰλωση δημιουργούνται 2 γ - κβάντα ενέργειας 511 keV. Το εμβαδόν της φωτοκορυφής ισούται με το άθροισμα των περιεχομένων, που την απαρτίζουν, αφού αφαιρεθεί το τμήμα του υποβάθρου.*

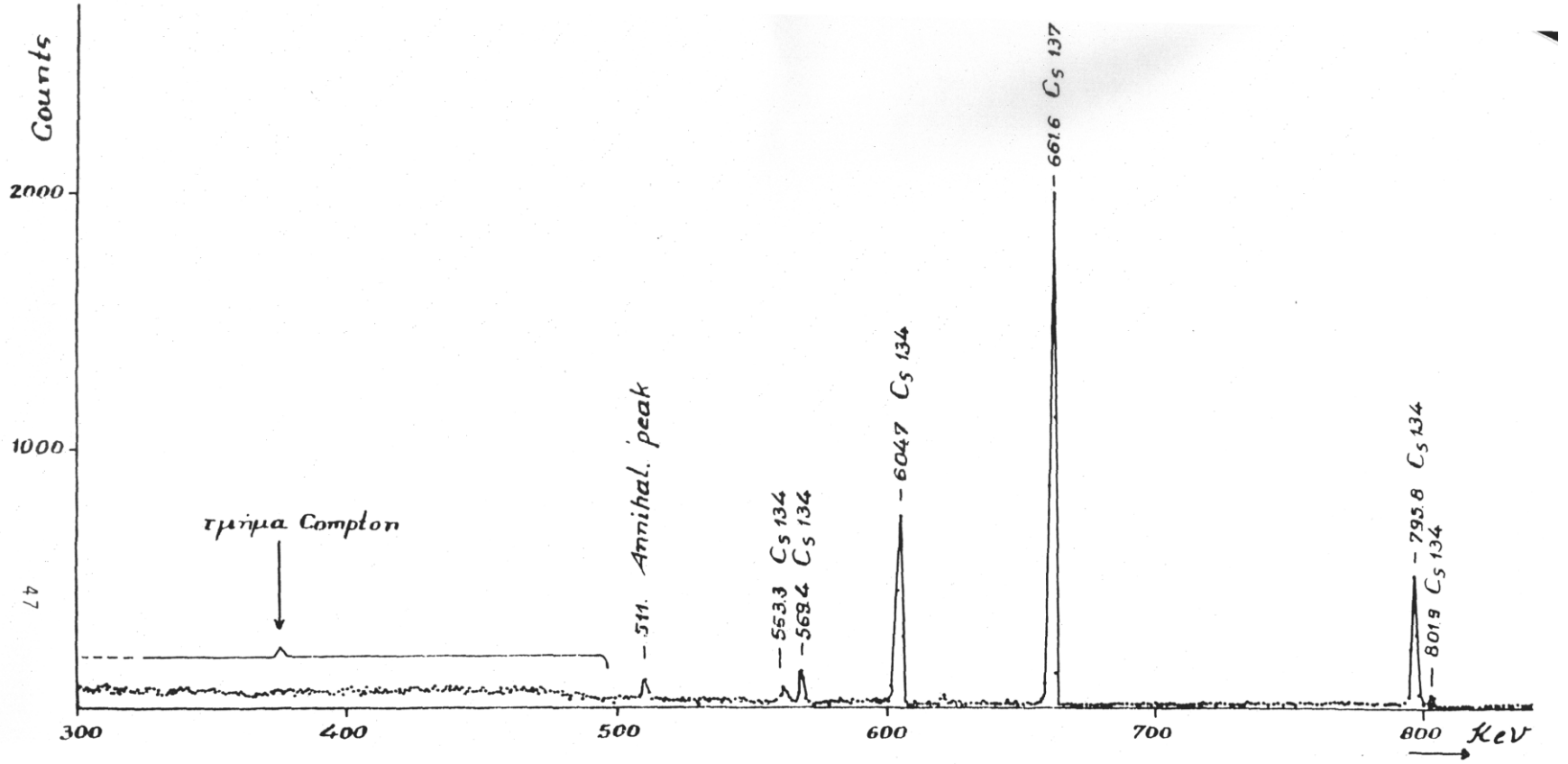
Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό του ^{234}Th στα τελικά προϊόντα χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής υπερκαθαρού γερμανίου (HPGe detector – βλέπε Εικόνα 6.11) με τα παρακάτω χαρακτηριστικά:
Relative efficiency: 90 %
PC software: Canberra Genie 2000
Resolution: 2.1 KeV at 1.33 MeV
Channels: 8000
Energy Calibration: 0.25 KeV/ch
Range of interest: 0 – 2000 KeV

Για τον προσδιορισμό του ^{137}Cs στα τελικά προϊόντα χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής υπερκαθαρού γερμανίου (HPGe detector – βλέπε Εικόνα 6.11) με τα παρακάτω χαρακτηριστικά:
Relative efficiency: 20 %
PC software: Ortec Maestro 2
Resolution: 2.0 KeV at 1.33 MeV
Channels: 4000
Energy Calibration: 0.5 KeV/ch
Range of interest: 0 – 2000 KeV





Εικόνα 6.11: Συστήματα γ- φασματομετρίας υψηλής απόδοσης με ομοαξονικό ανιχνευτή υπερκάθαρου γερμανίου απόδοσης 90% και 20 %, αντίστοιχα



Εικόνα 6.12: Φάσμα ^{137}Cs + ^{134}Cs. Περιοχή ενεργειών 300 – 850 KeV. Βαθμονόμηση ενέργειας 1 KeV/ch

2. Βαθμονόμηση της ενέργειας του συστήματος γ - φασματομετρίας

Για τη βαθμονόμηση της ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλοι οι τύποι γ-ραδιενεργών πηγών με πολύ καλά γνωστές ενέργειες. Κανονικά, δεν απαιτείται ανάλογο σχήμα, τύπος, δοχείο ή ενεργότητα της πηγής με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά του δείγματος, εφόσον οι ενέργειες των μη σκεδαζόμενων γ- ακτίνων είναι χαρακτηριστικές του ραδιονουκλιδίου κι όχι της πηγής. Όμως, για πολύ ακριβείς μετρήσεις πρόσθετα κριτήρια, όμως μέγεθος, τοποθέτηση ως προς τον ανιχνευτή, υλικό - φορέας της πηγής πρέπει να λαμβάνονται υπόψη[187].

Η βαθμονόμηση της ενέργειας γίνεται περιοδικά με τη χρήση προτύπων ραδιενεργών πηγών (^{22}Na, ^{54}Mn, ^{57}Co, ^{60}Co, ^{109}Cd, ^{133}Ba, ^{137}Cs, ^{241}Am) και κυρίως ^{226}Ra, εξαιτίας της πληθώρας των φωτοκορυφών των θυγατρικών του παραγώγων ^{214}Pb και ^{214}Bi, που καλύπτουν την περιοχή ενεργειών 185 – 2000 KeV, συμπεριλαμβανομένου και του ^{226}Ra. Στην περιοχή χαμηλών ενεργειών (< 200 KeV) η βαθμονόμηση γίνεται με τη χρήση ραδιενεργού πηγής από μετάλλευμα ουρανίου. Χρησιμοποιούνται οι φωτοκορυφές ^{234}Th, ^{235}U και ^{210}Pb. Οι ενέργειες των χρησιμοποιούμενων φωτοκορυφών στο σύνολο του ενεργειακού φάσματος φαίνονται στον Πίνακας 6.3[187]. Η βαθμονόμηση της ενέργειας χρησιμοποιείται έως ότου αλλάξει κάποια από τις συνθήκες της μέτρησης (πχ. πτώση τάσης), οπότε και πραγματοποιείται νέα βαθμονόμηση.

Πίνακας 6.3: Πίνακας ενεργειών γ - κβάντων των ραδιονουκλιδίων της οικογένειας του ^{238}U που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση της ενέργειας στις μετρήσεις γ - φασματομετρίας

Νουκλίδιο	E_γ, KeV	Νουκλίδιο	E_γ, KeV
^{210}Pb	46.52	^{214}Pb	351.99
^{234}Th	63.30	^{214}Bi	609.37
^{234}Th	92.80	^{214}Bi	768.40
^{235}U	185.72	^{214}Bi	1120.40
^{226}Ra	186.00	^{214}Bi	1238.20
^{214}Pb	241.92	^{214}Bi	1764.60
^{214}Pb	295.22		

3. Βαθμονόμηση της απόδοσης του συστήματος γ - φασματομετρίας

Για τη βαθμονόμηση της απόδοσης του συγκεκριμένου συστήματος επιδιώκεται, σε κάθε περίπτωση μέτρησης, το ύψος του δείγματος να διατηρείται σταθερό. Επειδή αυτό δεν είναι πάντοτε δυνατό έχουν γίνει βαθμονομήσεις για τρεις διαφορετικές τιμές ύψους δείγματος για τη συγκεκριμένη γεωμετρία δείγματος. Κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης της απόδοσης για συγκεκριμένη γεωμετρία προσδιορίζεται ο συντελεστής απόδοσης για διάφορες ενέργειες στην περιοχή 50 - 200 KeV. Η απόδοση του συστήματος μειώνεται με την αύξηση της ενέργειας των γ - κβάντων στην περιοχή από 150 KeV (E > 150 KeV), λόγω της μείωσης της πιθανότητας αλληλεπίδρασης με φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Η απόδοση μειώνεται, επίσης, με τη μείωση της ενέργειας στην περιοχή E < 150 KeV, λόγω της αύξησης της αυτοαπορρόφησης στο δείγμα, καθώς και της απορρόφησης στα υλικά, που περιβάλλουν τον ανιχνευτή[187].

Βαθμονόμηση απόδοσης ενός συστήματος γ - φασματομετρίας ονομάζεται ο προσδιορισμός του συντελεστή ε στη σχέση σ = ε x I, όπου:
I = ο ρυθμός εκπομπής γ - κβάντων δεδομένης ενέργειας από το μετρούμενο δείγμα.
σ = ο ρυθμός ανίχνευσης γ - κβάντων στην αντίστοιχη φωτοκορυφή.
ε = συντελεστής που είναι συνάρτηση της ενέργειας (δεδομένη για κάθε συγκεκριμένο ανιχνευτή) και της γεωμετρίας μέτρησης (γεωμετρία δείγματος και ανιχνευτή και σχετική τοποθέτηση τους στο χώρο). Η βαθμονόμηση της απόδοσης για τη συγκεκριμένη γεωμετρία συνίσταται στον προσδιορισμό της συνάρτησης ε σε κάθε περιοχή ενεργειών γ - κβάντων. Η απόδοση του ανιχνευτή (για τις μετρήσεις ^{137}Cs) υπολογίζεται σε κάθε ενέργεια με τη χρήση πρότυπης ραδιενεργού πηγής ^{226}Ra, σε ισορροπία με πηγή ^{222}Rn και των προϊόντων διάσπασης του, στην ίδια γεωμετρία με το κυάθιο μέτρησης. Στην περιοχή των χαμηλών ενεργειών 40 – 150 keV εφαρμόζεται ανάλογη μέθοδος με πρότυπη πηγή ^{238}U. Στην περίπτωση του ^{234}Th χρησιμοποιείται διάλυμα mixed standard, το οποίο περιέχει τα ραδιονουκλίδια ^{241}Am, ^{109}Cd, ^{139}Ce, ^{57}Co, ^{60}Co, ^{137}Cs, ^{203}Hg, ^{113}Sn, ^{85}Sr, ^{88}Y συνολικής ενεργότητας 5202 Bq. Αυτό γίνεται διότι το διάλυμα αυτό παράγει περισσότερες φωτοκορυφές σε χαμηλότερες ενέργειες του φάσματος[188]. *Η ανάλυση του ανιχνευτή (Full Width at Half Maximum, FWHM) ελέγχεται περιοδικά στα 1.33 MeV, ενέργεια που αντιστοιχεί στη φωτοκορυφή του ^{60}Co.*

4. Ποιοτική ανάλυση ραδιενέργειας δείγματος

Η ποιοτική ανάλυση, δηλαδή η εξακρίβωση της ταυτότητας των ραδιονουκλιδίων στα οποία οφείλεται το δεδομένο φάσμα γίνεται μέσω της ανάλυσης των ενεργειών των

φωτοκορυφών του φάσματος, υπό την προϋπόθεση μιας επαρκώς ακριβούς βαθμονόμησης ενέργειας, που επιπλέον παραμένει σταθερή σε συνάρτηση με το χρόνο. Στην πράξη, η σταθερότητα αυτή δεν είναι πάντοτε ικανοποιητική και για το λόγο αυτό σε ορισμένες περιπτώσεις αυξημένων απαιτήσεων εφαρμόζεται η μέθοδος της αυτοβαθμονόμησης, σε περιπτώσεις δειγμάτων, που το μέρος των φωτοκορυφών και των ενεργειών τους στο φάσμα του δείγματος είναι γνωστό με επαρκώς καλή στατιστική. Στην περίπτωση αυτή οι φωτοκορυφές χρησιμοποιούνται για την «αυτοβαθμονόμηση» ενέργειας, ενώ οι ενέργειες των υπολοίπων υπολογίζονται βάσει της βαθμονόμησης. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η παράκαμψη της ενδεχόμενης διολίσθησης της βαθμονόμησης της ενέργειας με το χρόνο[187].

Για την ποιοτική ανάλυση του φάσματος χρησιμοποιούνται συγκεκριμένοι πίνακες ενεργειών γ - ακτινοβολίας των διαφόρων ραδιονουκλιδίων[189]. Στις περιπτώσεις, που περισσότερα από ένα ραδιονουκλίδια παρουσιάζουν παρεμφερείς ενέργειες, η εξακρίβωση γίνεται βάσει συμπληρωματικών στοιχείων όπως:

1. *Η παρουσία ή όχι άλλων φωτοκορυφών, που εκπέμπει το υπό εξέταση ραδιονουκλίδιο.*
2. *Ο χρόνος υποδιπλασιασμού του υπό εξέταση ραδιονουκλιδίου σε συνάρτηση με το χρόνο μεταξύ δειγματοληψίας και μέτρησης.*
3. *Ο χρόνος δημιουργίας του ραδιονουκλιδίου σε συνάρτηση με τα δεδομένα που γνωρίζουμε για το δείγμα, π.χ. στις περιπτώσεις δειγμάτων ιζημάτων από μεγάλα βάθη της θάλασσας, πρακτικά αποκλείουμε την παρουσία τεχνητής προέλευσης ραδιοισοτόπων, δεδομένου του αργού ρυθμού ιζηματογένεσης και της σχετικά προσφατης εμφάνισης των ραδιονουκλιδίων τεχνητής προέλευσης στο περιβάλλον.*

Σε ορισμένες περιπτώσεις, που δύο ή περισσότερες φωτοκορυφές βρισκονται σε απόσταση μικρότερη από τη διακριτική ικανότητα του συστήματος και δεν υπάρχουν άλλες φωτοκορυφές, για επιβεβαίωση χρησιμοποιούνται ειδικά προγράμματα ανάλυσης της σύνθετης φωτοκορυφής, τα οποία με μεγαλύτερη ή μικρότερη επιτυχία προσδιορίζουν τις συντεταγμένες της, δηλαδή από ποιές φωτοκορυφές αποτελείται. Στις περιπτώσεις αυτές η πιθανότητα σφάλματος είναι αυξημένη[187].

5. Ποσοτική ανάλυση ραδιενέργειας δείγματος

Η ποσοτική ανάλυση συνίσταται στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ενεργότητας κάθε συγκεκριμένου ραδιονουκλιδίου στο δείγμα. Η ανάλυση αυτή γίνεται σχεδόν πάντα βάσει της βαθμονόμηση της απόδοσης για τη δεδομένη γεωμετρία του δείγματος και την εφαρμογή διορθώσεων αυτοαπορρόφησης σε σχέση με την πυκνότητα του δείγματος. Για κάθε συγκεκριμένο ραδιονουκλίδιο υπάρχουν ορισμένες (και πιθανόν μια) φωτοκορυφές κατάλληλες για την ποσοτική ανάλυση του ραδιονουκλιδίου ανάλογα με τη σχετική τους ένταση (ποσοστό εκπομπής γ - κβάντων ανά διάσπαση) και τη θέση ως προς τις άλλες φωτοκορυφές και το τμήμα 'Compton' του φάσματος, που προκαλείται από φωτοκορυφές μεγαλύτερης ενέργειας, που βρίσκονται στην περιοχή της φωτοκορυφής. Στις μετρήσεις χαμηλού επιπέδου ραδιενέργειας περιβάλλοντος το μέγιστο ανεκτό σχετικό σφάλμα μέτρησης θεωρείται το 30% [180 189].

6. Υπολογισμός της ενεργότητας

Η ενεργότητα A_i (activity) του δεδομένου ραδιονουκλιδίου i ενέργειας φωτοκορυφής E_i στο μετρούμενο δείγμα προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$A_i = \frac{cps}{\varepsilon \; x \; I}$$

όπου: cps = ο ρυθμός κρούσεων φωτοκορυφής ανά δευτερόλεπτο (counts per second),

ε = η απόδοση του συστήματος για τη συγκεκριμένη ενέργεια γ - κβάντου (efficiency),

I = ο αριθμός των παραγόμενων φωτονίων ανά διάσπαση του συγκεκριμένου ραδιονουκλιδίου i.

Ο ρυθμός κρούσεων (cps) στην φωτοκορυφή ενέργειας E_i δίνεται από τη σχέση:

$$n = n_0 - n_b$$

όπου: $n_0 = C_0 / T_0$: ρυθμός κρούσεων φωτοκορυφής δείγματος cps,

$n_b = C_b / T_b$: ρυθμός κρούσεων φωτοκορυφής υποβάθρου (background) cps,

και C_0 , C_b: αριθμός κρούσεων φωτοκορυφής δείγματος και υποβάθρου αντίστοιχα,

T_0 , T_b: χρόνος μέτρησης δείγματος και υποβάθρου αντίστοιχα.

Ο αριθμός κρούσεων C_0 φωτοκορυφής προσδιορίζεται ως «εμβαδόν» φωτοκορυφής με τη βοήθεια προγραμμάτων για ηλεκτρονικούς υπολογιστες (CANBERRA και ORTEC στο ΕΡΠ). Το ποσοστό εκπομπής I είναι γνωστό από ειδικούς πίνακες γ - φασματομετρίας με δεδομένο (σχετικά μικρό) σφάλμα. Τέλος, φάσμα υποβάθρου (background) είναι το φάσμα που θα προκύψει από τη μέτρηση δείγματος, πανομοιότυπου με το μετρούμενο, στο οποίο όμως απουσιάζει το νουκλίδιο, που προκαλεί τη δεδομένη φωτοκορυφή [172].

7. Προσδιορισμός ορίου ανίχνευσης και σφαλμάτων μέτρησης και συγκέντρωσης

Ο προσδιορισμός του ορίου ανίχνευσης για συγκεκριμένο χρόνο μέτρησης (70000 sec) και σε συγκεκριμένη γεωμετρία κυαθίου μέτρησης (white cup) γίνεται ως εξής:

$$LOD_{cps} = \frac{2\ x\ \sqrt{(κρούσεις\ background)}}{χρόνος\ \ μέτρησης}$$

Έπειτα, προσδιορίζουμε το όριο ανίχνευσης σε Bq από τον τύπο cps / (I x ε) και τέλος εκφράζουμε το όριο ανίχνευσης σε Bq Kg^{-1} ή Bq L^{-1} διαιρώντας με τη δεδομένη μάζα ή τον όγκο του δείγματος [190 191].

Το σφάλμα μέτρησης δίνεται από τον τύπο:

$$\delta n_{net} = \frac{\sqrt{\ln t + \frac{k^2}{4} \mathrm{x} (C_L + C_R)}}{T}$$

όπου: Int = σύνολο κρούσεων της φωτοκορυφής,

k = αριθμός καναλιών,

C_L = κανάλι αριστερά από την φωτοκορυφή,

C_R = κανάλι δεξιά από την φωτοκορυφή,

T = χρόνος.

Το σφάλμα της συγκέντρωσης (ενεργότητας) δίνεται από τον τύπο:

$$\delta A_i = \frac{\sqrt{\delta n_{net}^2 + \frac{n_{net}^2\ \mathrm{x}\ \delta\varepsilon^2}{\varepsilon^2})}}{I\ \mathrm{x}\ \varepsilon}$$

όπου δε = σφάλμα της απόδοσης στη συγκεκριμένη ενέργεια E_i της φωτοκορυφής και

n_{net} = αριθμός καθαρών κρούσεων σε συγκεκριμένη φωτοκορυφή.

Το όριο ανίχνευσης (LLD) της μετρητικής διάταξης για το ^{137}Cs, για δείγμα όγκου 1000 L είναι 0.05 Bq m^{-3} για τα φίλτρα cartridges (διαλυτό κλάσμα) και 0.01 Bq m^{-3} για τα φίλτρα υαλονημάτων (σωματιδικό κλάσμα). Αντίστοιχα, για το ^{234}Th για τα φίλτρα cartridges (διαλυτό κλάσμα) είναι 0.39 Bq m^{-3}, ενώ για τα φίλτρα υαλονημάτων (σωματιδικό κλάσμα) είναι 0.19 Bq m^{-3}.

6.6.3 Προσδιορισμός σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC)

1. Προετοιμασία στο εργαστήριο

Για τη συλλογή του σωματιδιακού κλάσματος του άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα υαλονημάτων (glass fiber) Whatman GF/A, διαμέτρου 142 mm και μεγέθους πόρων 0.6 μm. Για το λόγο αυτό, μια ημέρα πριν τη δειγματοληψία τα φίλτρα θερμαίνονται για 5 h στους 450 ^{o}C για τη μείωση του τυφλού (blank) και ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας.

2. Δειγματοληψία

Τα φίλτρα υαλονημάτων εφαρμόζονται στους in situ δειγματολήπτες, οι λειτουργίες των οποίων περιγράφηκαν προηγουμένως. Συγκεκριμένα, εφαρμόζονται στο προφίλτρο των αντλιών, πριν από τις θήκες των κυλινδρικών φίλτρων (cartridges – βλέπε Εικόνα 6.1).
Γιά τον προσδιορισμό του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC), τα φίλτρα υαλοβάμβακα (Whatman GF/A), τα οποία διατηρούνται στην κατάψυξη μετά τη μέτρηση με γ- φασματομετρία, αφήνονται σε θερμοκρασία δωματίου για 5 h περίπου. Εν συνεχεία γίνεται έκπλυση με milli-Q νερό για την απομάκρυνση των αλάτων και αφήνονται προς ξήρανση σε ρεύμα αέρα, στον απαγωγό, για περίπου 5 h. Αμέσως μετά, προστίθεται στην επιφάνεια του φίλτρου 10 % HCl για την απομάκρυνση των ανθρακικών και τα φίλτρα ξηραίνονται στους 50 ^{o}C για 2 h. Η διαδικασία είναι συνδυασμός των μεθόδων που περιγράφονται από τους Verardo et al., 1990[192] και Nieuwenhuize et al., 1994[193]. Τα φίλτρα εν συνεχεία ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας και εισάγονται σε στοιχειακό αναλυτή TruSpec CHN Leco analyzer

3. Στοιχειακή ανάλυση C, H, N

Ο στοιχειακός αναλυτής TruSpec CHN Leco analyzer είναι όργανο, το οποίο προσδιορίζει άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο σε πληθώρα υλικών συμπεριλαμβανομένων τροφίμων, λιπιδίων, λιπασμάτων, κρεάτων, εδαφών κλπ. Το μεγάλο πλεονέκτημα του συγκεκριμένου οργάνου είναι ότι το βάρος του δείγματος προς ανάλυση μπορεί να ποικίλλει από 50 έως 1500 mg. Το όργανο συνδέεται απευθείας με ηλεκτρονικό υπολογιστή και χρησιμοποιεί πρόγραμμα προσαρμοσμένο για Windows, το οποίο ελέγχει τη λειτουργία και διαχειρίζεται τα δεδομένα και τις παραμέτρους του οργάνου. Υπάρχουν τρεις φάσεις στον κύκλο ανάλυσης: Καθαρισμός του οργάνου, καύση του υπό ανάλυση

δείγματος και ανάλυση του δείγματος. Στην πρώτη φάση, το δείγμα τοποθετείται σε κασσιτερική κάψα όπου και κλείνει αεροστεγώς. Η κάψα τοποθετείται στην ειδική κεφαλή φόρτωσης του δείγματος, σφραγίζεται αεροστεγώς και καθαρίζεται από τυχόν ατμοσφαιρικά αέρια, που μπορεί να έχουν εισβάλει στο όργανο κατά τη διαδικασία της φόρτωσης του δείγματος. Καθαρίζονται επίσης οι ασφάλειες των ηλεκτρικών κυκλωμάτων και οι γραμμές των αερίων.

Κατά τη φάση της καύσης, το δείγμα μεταφέρεται σε ειδικό φούρνο θερμοκρασίας 950 ^{o}C με ταυτόχρονη συρροή οξυγόνου για γρήγορη και τέλεια καύση. Τα προϊόντα της καύσης μετφέρονται σε έν δεύτερο φούρνο θερμοκρασίας 850 ^{o}C για περεταίρω οξείδωση και απομάκρυνση των στερεών υλικών. Τα αέρια της καύσης συλλέγονται σε ένα ειδικό δοχείο.

Κατά τη φάση της ανάλυσης του δείγματος, οξυγόνο ρέει στο φούρνο για να συμβεί πλήρης καύση του δείγματος. Τα αέρια, μετά τη συλλογή τους στην ειδική δεξαμενή, μεταφέρονται σε ένα σωλήνα σχήματος U, ο οποίος καταλήγει σε CO_2 και H_2O ανιχνευτές υπερύθρου (IR). Μόλις τα αέρια ομογενοποιηθούν και ισορροπήσουν, ο άνθρακας μετράται ως διοξείδιο του άνθρακα στον CO_2 ανιχνευτή υπερύθρου και το υδρογόνο ως υδρατμοί στον H_2O ανιχνευτή υπερύθρου. Τα αέρια του σωλήνα σχήματος U μεταφέρονται από το φέρον αέριο He πάνω σε θερμά ρινίσματα χαλκού, όπου καθαρίζουν τα αέρια από τυχόν πλεόνασμα οξυγόνου και ανάγουν τις ενώσεις NO_x σε N_2. Εν συνεχεία, τα αέρια ρέουν, μέσω στήλης Anhydrone (που περιέχει $Mg(ClO_4)_2$) για την απομάκρυνση των υδρατμών (με εξώθερμη αντίδραση) και μέσω στήλης Lecosorb (99.2 % NaOH επικαλυμμένου με εστέρα πυριτικού οξέος 0.8 %) για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, σε κυψελίδα θερμικής αγωγιμότητας για τον προσδιορισμό του περιεχομένου αζώτου. Το τελικό αποτέλεσμα εμφανίζεται ως επί % κ.β. ή ως μέρη στο εκατομμύριο. Το όργανο υπολογίζει άνθρακα σε διάστημα μεταξύ 0.002 – 100 %, υδρογόνο μεταξύ 0.02 – 50 % και άζωτο μεταξύ 0.02 – 50 %.

6.6.4 <u>Ανάλυση διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC)</u>

1. Προετοιμασία στο εργαστήριο

Τα γυάλινα φιαλίδια (50 mL) για τη φύλαξη των φιλτραρισμένων δειγμάτων ξεπλένονται με απιονισμένο ύδωρ και εν συνεχεία θερμαίνονται για 3 h στους 500 ^{o}C, ενώ τα καπάκια

πλένονται 3 φορές με απορρυπαντικό, εκπλένονται πολλές φορές με milli-Q νερό και τέλος θερμαίνονται στους 80 ^{o}C για 2 h[194].

2. Δειγματοληψία

Τα δείγματα συλλέγονται με τους in situ δειγματολήπτες, οι λειτουργίες των οποίων περιγράφηκαν προηγουμένως, από το στάδιο αμέσως μετά τη φίλτρανση με το φίλτρο υαλονημάτων των 0.6 μm. Τα δείγματα τοποθετούνται στο ψυγείο (φορητό ψυγείο με παγοκυψέλες) και μεταφέρονται στο εργαστήριο, όπου παραμένουν στην κατάψυξη μέχρι τη μέρα της μέτρησης με TOC analyzer.

3. Μέτρηση σε αναλυτή TOC

Οι μετρήσεις του DOC έγιναν με καταλυτική οξείδωση υψηλής θερμοκρασίας (High Temperature Catalytic Oxidation) σε αναλυτή Shimadzu TOC 5000. Ο αναλυτής περιλαμβάνει ένα σωλήνα καύσης από χαλαζία με διάμετρο 20 mm και ύψος 230 mm, που είναι τοποθετημένος κάθετα, και μέσα στον οποίο τοποθετείται ένας καταλύτης. Ο καταλύτης αποτελείται από σωματίδια διαμέτρου 1.5 – 3.0 mm και σύστασης 0.5 % Pt σε Al_2O_3. Το ύψος του καταλυτικού στρώματος ανέρχεται σε 150 mm και τοποθετείται σε πλέγμα από Pt, το οποίο υποστηρίζεται από χαλαζία. Το περιεχόμενο του σωλήνα θερμαίνεται στους 680 ^{o}C. Το φέρον αέριο (υπερ-καθαρό οξυγόνο) περνά από το όργανο με ροή 150 mL min^{-1}. Το υπερ-καθαρό οξυγόνο χρησιμοποιείται επίσης για τον αερισμό των δειγμάτων για 15 min για την απομάκρυνση του διαλυτού ανόργανου άνθρακα, πριν εισαχθούν στο σωλήνα καύσης. Το CO_2 που παράγεται από την καύση του δείγματος οδηγείται σε παγίδα νερού που περιέχει 20 % H_3PO_4. Στη συνέχεια τα δείγματα οδηγούνται σε γυάλινο αφυγραντή σε θερμοκρασία -1.5 ^{o}C περίπου και εν συνεχεία σε ένα σωλήνα σχήματος U, ο οποίος περιέχει κόκκους επιχρισμένους με AgNO3 και ρινίσματα χαλκού για να καταλήξουν σε έναν ανιχνευτή υπερύθρου τύπου Binos IR (NDIR).

Τα δείγματα DOC προσδιορίζονται με 3 ενέσεις των 100 μL στο σωλήνα χαλαζία που περιέχει τον καταλύτη[195 196]. Πριν την ανάλυση πραγματοποιούνται ενέσεις milli-Q νερού μέχρι να σταθεροποιηθεί η γραμμή βάσης του γραφήματος. Ο αναλυτής βαθμονομείται με πρότυπα διαλύματα όξινου φθαλικού καλίου σε milli-Q νερό. Ο χρόνος ανάλυσης είναι περίπου 4 – 6 mins και προσδιορίζεται η μέση τιμή των 3 δειγμάτων και η τυπική απόκλιση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ (ΣΑΡΩΝΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ – ΚΟΛΠΟΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ)



7 ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ (ΣΑΡΩΝΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ – ΚΟΛΠΟΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ

7.1 ΣΑΡΩΝΙΚΟΣ ΚΟΛΠΟΣ

Ο Σαρωνικός κόλπος εκτείνεται μεταξύ των 38° 03’ και 37° 27’ βόρειο πλάτος και των 23° 00’ και 24° 02’ ανατολικό μήκος κι έχει έκταση περίπου 2600 km^{2}. Ορίζεται βόρεια και ανατολικά από τις ακτές της Αττικής, δυτικά από τις ακτές της Κορινθίας και νοτιοδυτικά από τις ακτές της Αργολίδας. Στο νοτιοανατολικό άκρο του επικοινωνεί με το Αιγαίο Πέλαγος με ένα αρκετά μεγάλο άνοιγμα μήκους 45 km περίπου, μεταξύ των ακρωτηρίων του Σουνίου (ΝΑ) και του Σκυλλαίου της Αργολίδας (ΝΔ). Στο βορειοδυτικό του άκρο επικοινωνεί με τον Κορινθιακό Κόλπο μέσω του Ισθμού της Κορίνθου, που λόγω της μικρής του διατομής δεν επηρεάζει την υδάτινη κυκλοφορία στο Σαρωνικό Κόλπο[143].

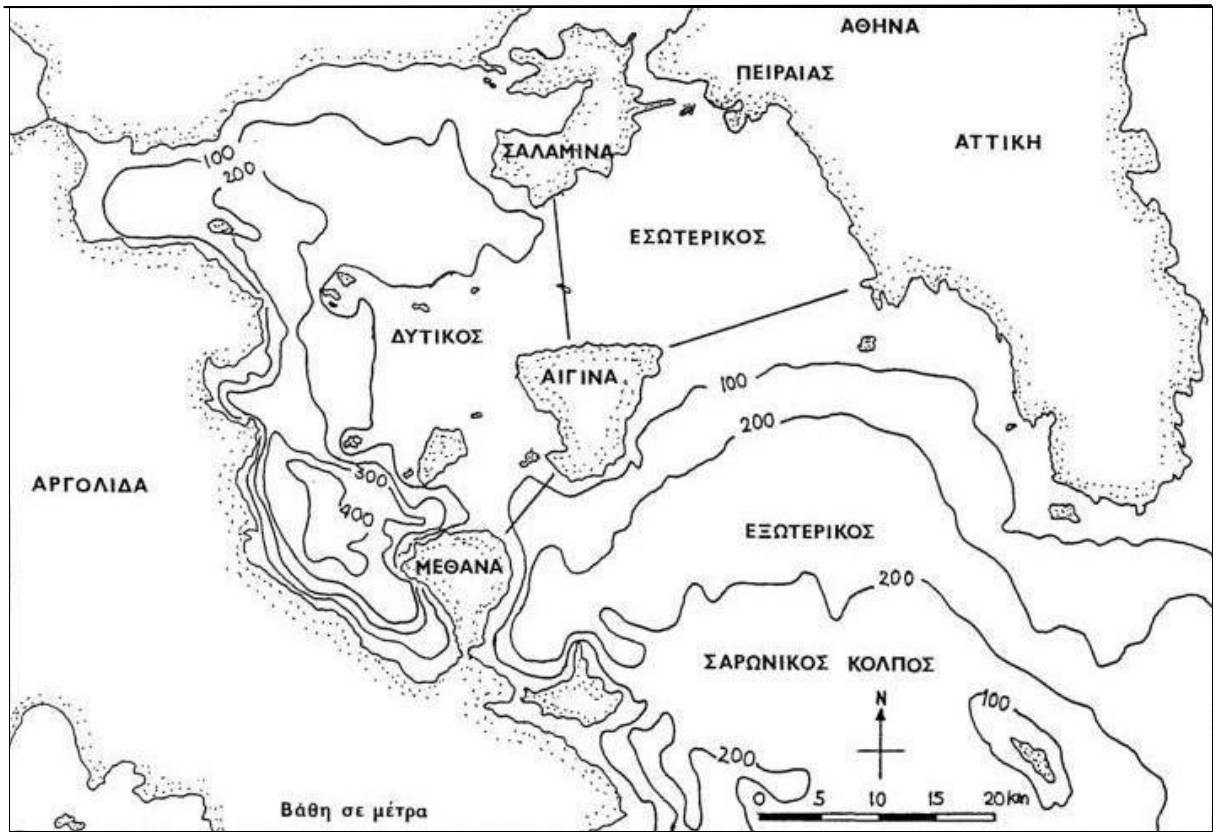
7.1.1 <u>Μορφολογία και βαθυμετρία</u>

Η πολύπλοκη μορφολογία των ακτών και η παρουσία σημαντικών νησιών διαιρούν το Σαρωνικό σε τέσσερις επιμέρους κόλπους (Εικόνα 7.1):

1. Στο Νότιο (εξωτερικό), ο οποίος στα δυτικά του οριοθετείται από τη γραμμή Αίγινα – Μέθανα, μήκους 7 km, και στα βόρεια από τη γραμμή Αίγινα – Βουλιαγμένη, μήκους 19 km και έχει μέγιστο βάθος μεγαλύτερο από 200 m.
2. Στο Δυτικό (κεντρικό), ο οποίος στα νοτιοανατολικά του οριοθετείται από τη γραμμή Αίγινα – Μέθανα και στα ανατολικά από τη γραμμή Αίγινα – Σαλαμίνα, μήκους 11 km, έκτασης 1117 km^{2}, όγκου 143836 x 10^{6} m^{3} και μεγίστου βάθους 428 m.
3. Στον Ανατολικό (Εσωτερικό), ο οποίος καταλαμβάνει το κοντινό στην περιοχή της πρωτεύουσας τμήμα του Σαρωνικού και στα νότια οριοθετείται από τη γραμμή Αίγινα – Βουλιαγμένη, ενώ στα δυτικά από τη γραμμή Αίγινα – Σαλαμίνα, έχει έκταση 468 km^{2}, όγκο 27422 x 10^{6} m^{3} και μέγιστο βάθος 104 m. Η περιοχή αυτή επηρεάζεται έντονα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, που αναπτύσσονται στις ακτές της Αττικής.
4. Στον κόλπο της Ελευσίνας, στο βόρειο άκρο του Σαρωνικού, με μέγιστο βάθος 34 m, που λόγω της μικρής του επικοινωνίας με τον υπόλοιπο Σαρωνικό, μέσω δυο διαύλων βάθους 8 και 11 m ΒΔ και ΒΑ της Σαλαμίνας, αντίστοιχα, θα μπορούσε

συμβατικά να θεωρηθεί σαν ένας ξεχωριστός, μεμονωμένος κόλπος[197]. Έχει έκταση 67 km^2 και ο όγκος των υδάτων που περιλαμβάνει είναι περίπου 1282 x 10^6 m^3.

Τα μεγαλύτερα βάθη (400 m) του Σαρωνικού βρίσκονται στο δυτικό κόλπο έξω από την παλιά Επίδαυρο, ενώ τα μικρότερα στον ανατολικό κόλπο, ο οποίος παρουσιάζει μια σχετικά ενιαία τοπογραφία βυθού, με βάθη 100 m ΝΑ της Σαλαμίνας και 90 m μεταξύ Αίγινας και Βουλιαγμένης. Το κυρίως τμήμα του έχει βάθος μεταξύ 70 και 90 m, ενώ το βάθος μειώνεται απότομα κοντά στις ακτές. Προς το νότο τα βάθη αυξάνουν ομαλά και φθάνουν στα 200 m στο άνοιγμα του κόλπου. Ο δυτικός κόλπος είναι ο βαθύτερος. Από τα δυτικά της Σαλαμίνας προς την Κόρινθο η λεκάνη έχει βάθος 130 m και συνδέεται με το νότιο τμήμα με ένα βαθύ (400 m) δίαυλο ΒΔ της χερσονήσου των Μεθάνων[197].



Εικόνα 7.1: Ο Σαρωνικός Κόλπος (τοπογραφία και βαθυμετρία)

7.1.2 <u>Υδρολογία και υδάτινη κυκλοφορία</u>

Ο Σαρωνικός Κόλπος δεν δέχεται τα νερά κύριων ποταμών. Η ανανέωση των υδάτων του γίνεται με την είσοδο ρευμάτων από το Αιγαίο μέσω του Σουνίου και τα οποία ακολουθούν τις ακτές της Αττικής, φθάνουν στο δυτικό Σαρωνικό και στη συνέχεια

εξέρχονται από τους διαύλους βόρεια και νότια της Αίγινας[198]. Οι Hopkins and Coachman (1975)[199] υπολόγισαν ότι ο χρόνος ανανέωσης των υδάτων στον Ανατολικό Σαρωνικό σε περίπου 1 μήνα, ενώ στο δυτικό σε 2 και πάνω για βάθη 0 – 100 m. Για βάθη 150 – 200 m οι χρόνοι αυξάνονται σε 2.1 χρόνια, ενώ για βάθη άνω των 200 m οι χρόνοι ανανέωσης ανέρχονται σε 8.1 χρόνια. Στη δυτική λεκάνη, σε βάθη μεγαλύτερα των 150 m η θερμοκρασία και η αλατότητα μεταβάλλονται ελάχιστα κατά τη διάρκεια του έτους. Η παραπάνω υδρολογική απομόνωση σε συνδυασμό με τη μορφολογική απομόνωση της περιοχής από την ανοικτή θάλασσα φανερώνουν τη στασιμότητα των υδάτων.

Η κυκλοφορία του νερού στο Σαρωνικό Κόλπο καθορίζεται κυρίως από την κατεύθυνση και την ένταση των ανέμων[200], που πνέουν στην περιοχή, ενώ οι διαστάσεις του Κόλπου δεν επιτρέπουν την ενίσχυση της κίνησης των υδάτων λόγω παλίρροιας[201]. Δυο μοντέλα κυκλοφορίας του νερού παρατηρούνται, το κυκλωνικό, με φορά αντίθετη των δεικτών του ρολογιού και το αντικυκλωνικό, με φορά αυτής των δεικτών του ρολογιού[202]. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.2 οι βόρειοι και νοτιοανατολικοί άνεμοι προκαλούν κυκλωνική κυκλοφορία, ενώ οι νοτιοδυτικοί έως νοτιοανατολικοί προκαλούν αντικυκλωνική. Η συχνότητα των ανέμων έχει βρεθεί ότι είναι 50 % βόρειοι (κυκλωνική κυκλοφορία), 25 % νότιοι – νοτιοανατολικοί (κυκλωνική), 25 % νοτιοδυτικοί – νοτιοανατολικοί[203] (αντικυκλωνική – βλέπε Εικόνα 7.2).

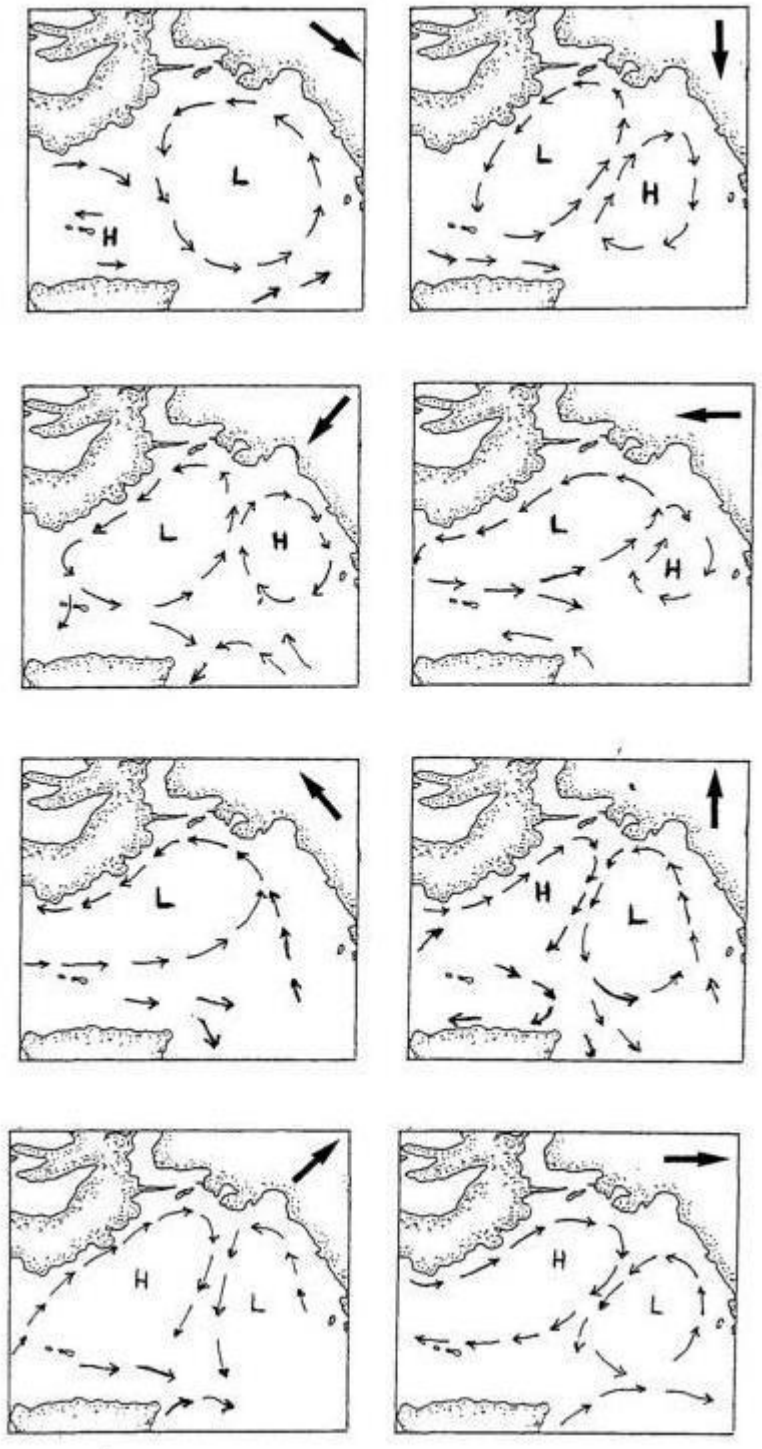
7.1.3 <u>Στρωμάτωση</u>

Η στρωμάτωση στον εσωτερικό κόλπο ξεκινά στην αρχή της άνοιξης. Στην περιοχή της Ψυττάλειας το θερμοκλινές εμφανίζεται σε βάθος 20 – 30 m στην αρχή του καλοκαιριού, φθάνει στον πυθμένα έως τον Αύγουστο και καταρρέει το φθινόπωρο[201]. Η εμφάνιση θερμοκλινούς, ακριβώς επειδή εμποδίζει την επικοινωνία των επιφανειακών υδάτων με τα βαθύτερα, έχει σημασία οσον αφορά στη διασπορά των ρύπων, ιδιαίτερα όταν αυτοί απορρίπτονται στην επιφάνεια ή σε μεγάλο βάθος. Η παρουσία θερμοκλινούς παρεμποδίζει και την οξυγόνωση των βαθύτερων στρωμάτων με κίνδυνο εμφάνισης ανοξικών συνθηκών, κάτι που επίσης παρατηρείται, κυρίως κατά τους θερινούς μήνες, στον Κόλπο της Ελευσίνας[204 205].

Από τον Ιανουάριο ως το Μάρτιο η υδάτινη στήλη εμφανίζεται καλά αναμεμιγμένη από την επιφάνεια ως το βάθος. Η θερμοκρασία ποικίλλει μεταξύ 14 – 16 ^{o}C. Από το Μάρτιο, εξαιτίας της συνεχούς θέρμανσης της επιφάνειας, ξεκινά ο σχηματισμός του

θερμοκλινούς. Ισχυρότατο θερμοκλινές παρατηρείται από τον Ιούνιο έως το Οκτώβριο. Ψύχρανση των υδάτων ξεκινά το φθινόπωρο με ελάχιστες θερμοκρασίες να επιτυγχάνονται κατά το Φεβρουάριο (14 ^{o}C), ενώ θέρμανση ξεκινά κατά την άνοιξη με μέγιστες θερμοκρασίες να επιτυγχάνονται τον Αύγουστο (25 ^{o}C). Στα βαθύτερα στρώματα η θερμοκρασία αυξάνεται κατά τους ανοιξιάτικους και καλοκαιρινούς μήνες, αλλά με πολύ πιο αργό ρυθμό, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία επιτυγχάνεται τον Οκτώβριο (16 – 18 °C)[200].

Η αλατότητα κυμαίνεται μεταξύ 36.9 – 39.1 ‰ με χαμηλότερες τιμές να παρατηρούνται το χειμώνα, λόγω των εκτεταμένων βροχοπτώσεων. Στα βαθύτερα στρώματα η αλατότητα αλλάζει λιγότερο από εποχή σε εποχή. Η ομοιομορφία της αλατότητας σε όλα τα βάθη από το Δεκέμβριο έως τον Απρίλιο καταδεικνύει την έλλειψη στρωμάτωσης κατά τους χειμερινούς μήνες[206]. Εξαίρεση ως προς τα παραπάνω αποτελεί η περιοχή νότια της νήσου Ψυτάλλειας, λόγω της εκροής των λυμάτων από τη Μονάδα Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων.



Εικόνα 7.2: Επιφανειακή κυκλοφορία στο Σαρωνικό Κόλπο για διάφορους ανέμους (L: κυκλονική, H: αντικυκλωνική κυκλοφορία)[199]

7.1.4 Πηγές ρύπανσης της περιοχής

Η απουσία ισχυρών ρευμάτων σε συνδυασμό με την απόρριψη μεγάλων ποσοτήτων στικών και βιομηχανικών αποβλήτων στα σχετικά αβαθή ύδατα του εσωτερικού κόλπου, προκαλούν έντονη ρύπανση στην περιοχή. Ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του '70 έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη ενός πεδίου μαύρης ανοξικής ιλύος, που κάλυπτε περίπου 9 km^2 κοντα στον Κόλπο του Κερατσινίου. Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης της περιοχής προέρχονται από τη νήσο Ψυτάλλεια, όπου οδηγούνται τα λύματα της Αθήνας και υφίστανται πρωτοταγή και δευτεροταγή βιολογικό καθαρισμό, αφού προηγουμένως έχουν υποστεί την αναγκαία προεπεξεργασία στον Ακροκέραμο, στο Κερατσίνι. Κατόπιν, μέσω αγωγών διάθεσης οδηγούνται σε ικανοποιητικό βάθος (63 m) και διαχέονται στο Σαρωνικό, αποφορτισμένα κατά 90 % από το ρυπαντικό τους φορτίο. Στη Δραπετσώνα, τα κατάλοιπα της βιομηχανίας λιπασμάτων αποτελούν μια ακόμη εν δυνάμει πηγή ρύπανσης. Επιπλέον, το λιμάνι του Πειραιά, ένα από τα σημαντικότερα της Μεσογείου, αποτελεί μια αξιοσημείωτη πηγή ρύπανσης με τη μεγάλη συχνότητα διελεύσεως πλοίων. Οι τουριστικές δραστηριότητες, που είναι ιδιαίτερα αναπτυγμένες, τόσο στις ακτές της Αττικής, όσο και στις ακτές της Πελοποννήσου συνεισφέρουν κι αυτές στη ρύπανση του Σαρωνικού. Τέλος, στις παραπάνω πηγές ρύπανσης μπορεί να προστεθεί η ρύπανση που προκαλείται από την κυκλοφορία των αυτοκινήτων στις παραλιακές λεωφόρους και στην εθνική οδό Αθηνών – Κορίνθου, καθώς και η ρύπανση από ναυάγια[143 207 208].

7.2 ΚΟΛΠΟΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ

Ο Κόλπος της Ελευσίνας αποτελεί μια αβαθή λεκάνη, η οποια επικοινωνεί με τον υπόλοιπο Σαρωνικό Κόλπο διαμέσου δυο στενών διαύλων που ορίζονται από την ακτή της Αττικής και της νήσου Σαλαμίνας. Ο δίαυλος του Κερατσινίου έχει βάθος 12 m και πλάτος επιφάνειας 1200 m, ενώ ο δίαυλος των Μεγάρων έχει βάθος 8 m και πλάτος επιφάνειας 600 m. Ο Κόλπος της Ελευσίνας εκτείνεται από 37° 55' 08'' έως 37° 57' 00'' βόρειο πλάτος και από 23° 20' 40'' έως 23° 35' 40'' ανατολικό μήκος κι έχει συνολική έκταση 67 km^2 [209] και συνολικό όγκο υδάτων 1282 x 10^6 m^3.

7.2.1 Μορφολογία και βαθυμετρία

Ο Κόλπος της Ελευσίνας εμφανίζει μέγιστο βάθος 33 m και μέσο βάθος περίπου 18 m. Το 77 % των υδάτων κατανέμεται μέχρι τα 18 m και το υπόλοιπο 23 % από 18 έως 33 m βάθος.

7.2.2 Υδρολογία, υδάτινη κυκλοφορία και στρωμάτωση

Τη χειμερινή περίοδο ο κόλπος είναι ψυχρότερος από τον υπόλοιπο Σαρωνικό, κατά 2 ^{o}C το Δεκέμβριο και κατά 3 ^{o}C τον Ιανουάριο. Την ίδια τάση ακολουθεί και η αλατότητα. Τα νερά στο δυτικό κόλπο είναι θερμότερα από ότι στον ανατολικό, ενώ το Δεκέμβριο παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερη αλατότητα[210]. Τα στοιχεία αυτά φανερώνουν μια καθαρή υδάτινη ροή από τα δυτικά προς τα ανατολικά, που έχει υπολογιστεί σε 240 m^3 s^{-1} με χρόνο ανανέωσης των υδάτων να ανέρχεται σε 2 μήνες[211].

Η θερμική στρωμάτωση των υδάτων ξεκινά το Μάρτιο, όπου η επιφάνεια είναι κατά 0.3 ^{o}C υψηλότερη του βυθού, κι εμφανίζει μέγιστη διαφορά τον Αύγουστο, όπου η θερμοκρασία στην επιφάνεια είναι 24 – 25 ^{o}C, ενώ στο βυθό περίπου 15 ^{o}C. Το θερμοκλινές παρατηρείται στα 15 m περίπου. Στρωμάτωση παρατηρείται και από την αλατότητα, η οποία ξεκινά επίσης το Μάρτιο, με τιμές επιφάνειας περίπου 0.1 psu μικρότερες του βυθού. Μετά το Μάρτιο, η επιφανειακή εξάτμιση δίνει μεγαλύτερες αλατότητες στην επιφάνεια. Τέλος, οι θερμοκρασίες και οι αλατότητες των υδάτων εμφανίζονται υψηλότερες στο κέντρο του Κόλπου της Ελευσίνας από ότι στους διαύλους[212]. Την καλοκαιρινή περίοδο η ροή των υδάτων αναστρέφεται και η κατεύθυνση είναι από τα ανατολικά προς τα δυτικά με ρυθμό 450 m^{-3} s^{-1}. Η μεταφορά των επιφανειακών υδάτων συμβαίνει από το δυτικό δίαυλο, μέσω του Κόλπου του Κερατσινίου και του Δυτικού Σαρωνικού, ενώ τα βαθύτερα ύδατα μεταφέρονται από τον Κόλπο της Ελευσίνας προς το Δυτικό Σαρωνικό.

Οι Scoullos and Riley (1978)[213] αναφέρουν επίσης ότι στη διάρκεια του χειμώνα τα νερά αναμιγνύονται πλήρως, ως αποτέλεσμα των ανέμων και της απουσίας θερμοκλινούς. Η στρωμάτωση ξεκινά το Μάιο και ολοκληρώνεται τον Αύγουστο, ενώ η φθινοπωρινή αναστροφή ξεκινά το Νοέμβριο και διατηρείται μέχρι το Μάρτιο. Η αλατότητα είναι μικρότερη στις ακτές της Ελευσίνας από την εκροή γλυκών και υφάλμυρων αποβλήτων, όπως και στην περιοχή Βλύχα από την ύπαρξη υποθαλάσσιων πηγών γλυκού νερού.

7.2.3 Πηγές ρύπανσης

Οι σημαντικότερες πηγές ρύπανσης του Κόλπου της Ελευσίνας είναι η βιομηχανική δραστηριότητα, η ύπαρξη των πλοίων με τις συναφείς δραστηριότητες, που συνεπάγονται, όπως διακίνηση, ναυπηγοεπισκευαστική δραστηριότητα, παροπλισμός κα[214 215 216]*.*

Η βιομηχανική δραστηριότητα που έχει αναπτυχθεί στη βόρεια και ανατολική πλευρά του Κόλπου ρυπαίνει την περιοχή με υγρά απόβλητα, που περιέχουν ρύπους σε διαλυτή και σωματιδιακή μορφή. Επίσης, η σκόνη που προέρχεται από τις βιομηχανίες αποτίθεται στην επιφάνεια της θάλασσας ως αιωρούμενη ύλη. Τα αιωρούμενα αυτά συστατικά καθιζάνουν σταδιακά στα ιζήματα, αφού πρώτα υποστούν επαναδιάλυση των ευδιάλυτων συστατικών που μεταφέρουν.

Η διακίνηση των πλοίων συνεπάγεται πιθανή ρύπανση της θάλασσας από πετρελαιοειδή. Η ναυπήγηση και επισκευή πλοίων στα ναυπηγεία ρυπαίνει τη θάλασσα με μέταλλα σε διαλυτή και σωματιδιακή μορφή από τις αμμοβολές, τις μηχανουργικές εργασίες σε σιδηροκατασκευές και σε υφαλοχρώματα. Τα παροπλισμένα ρυπαίνουν επίσης με μέταλλα από τα υφαλοχρώματα, αλλά και με αιωρούμενα συστατικά και λάδια, εφόσον διαλυθούν.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η έκπλυση από τις βροχές των γεωργικών λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται στις αγροτικές δραστηριότητες της περιοχής ρυπαίνει αναπόφευκτα τη θάλασσα σε κάποιο βαθμό, όπως ακριβώς και η κίνηση των αυτοκινήτων στην εθνική οδό και σε περιφερειακές οδούς.

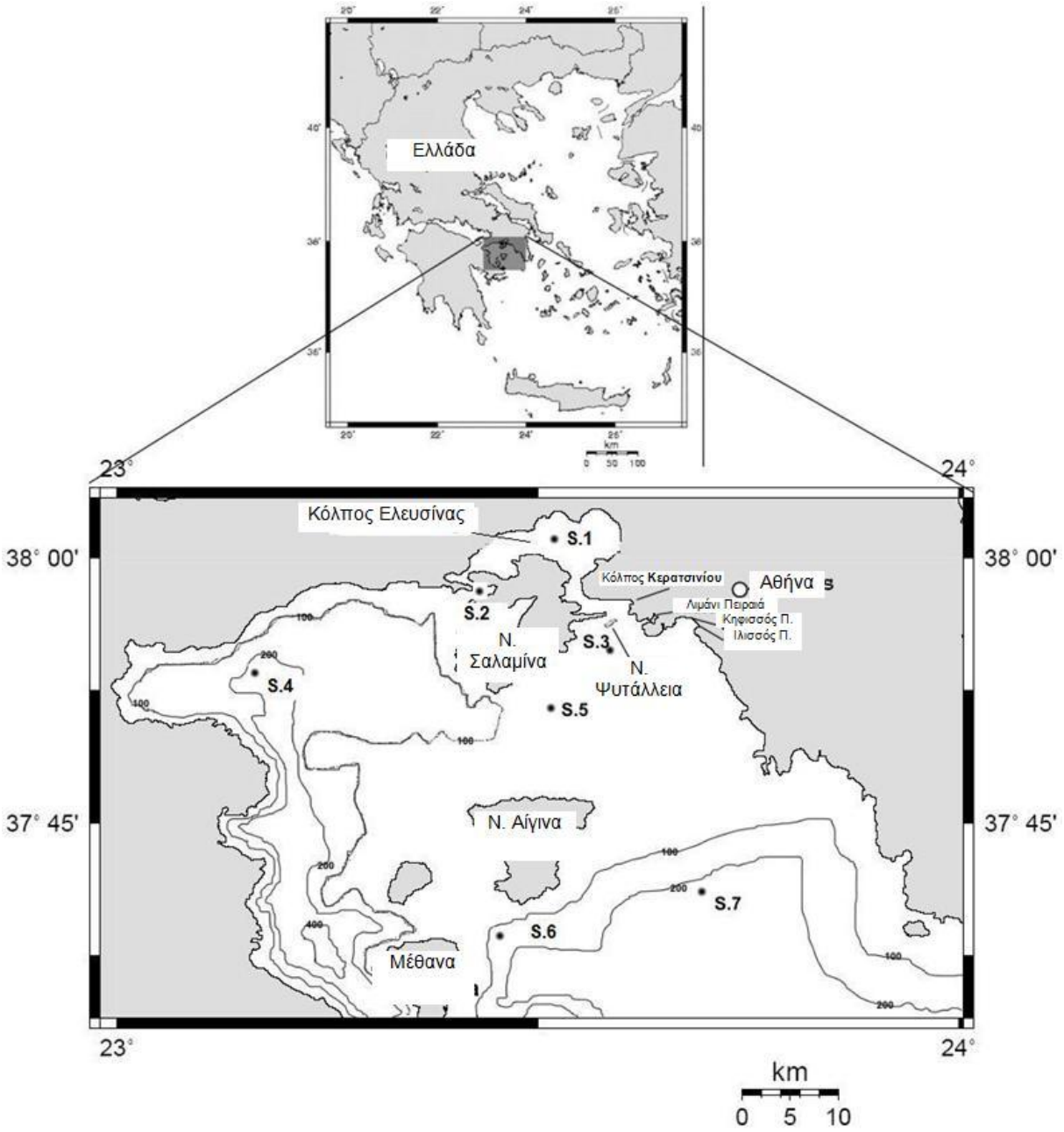
7.3 ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έχουν επιλεγεί 7 σταθμοί δειγματοληψίας, 2 στον Κόλπο της Ελευσίνας (κέντρο και δυτικός δίαυλος) μεγίστου βάθους 30 m και 5 στον ευρύτερο Σαρωνικό Κόλπο μεγίστου βάθους 200 m. Συγκεκριμένα:

- Ο σταθμός 1 (S.1), μεγίστου βάθους 30 m, βρίσκεται στο κέντρο του Κόλπου της Ελευσίνας. Στον εν λόγω σταθμό έχουν ληφθεί δείγματα από την επιφάνεια, από βάθος 15 m και λίγο πριν τον πυθμένα (25 m).

- Ο σταθμός 2 (S.2), μεγίστου βάθους 30 m, βρίσκεται στο δυτικό δίαυλο εξωτερικά του Κόλπου της Ελευσίνας. Στον εν λόγω σταθμό έχουν ληφθεί δείγματα από την επιφάνεια, από βάθος 15 m και λίγο πριν τον πυθμένα (25 m).
- Ο σταθμός 3 (S.3), μεγίστου βάθους 70 m, βρίσκεται περίπου 4 Nm νότια της νήσου Ψυτάλλειας κοντα στον αγωγό από όπου εκρέουν τα επεξεργασμένα απόβλητα από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της ΕΥΔΑΠ. Στον εν λόγω σταθμό έχουν ληφθεί δείγματα από την επιφάνεια, από βάθος 15 m και λίγο πριν τον πυθμένα (60 m).
- Ο σταθμός 4 (S.4), μεγίστου βάθους 220 m περίπου, βρίσκεται βορειοδυτικά του Σαρωνικού Κόλπου κοντά στη βιομηχανία MOTOROIL. Στον εν λόγω σταθμό έχουν ληφθεί δείγματα από την επιφάνεια, από βάθος 50 m, από βάθος 100 m και λίγο πριν τον πυθμένα (200 m).
- Ο σταθμός 5 (S.5), μεγίστου βάθους 95 m, βρίσκεται 4 Nm νότια της νήσου Σαλαμίνας, στο αγκυροβόλιο Πειραιώς. Στο σημείο αυτό αγκυροβολούν εμπορικά πλοία έως ότου λάβουν άδεια από το λιμεναρχείο να εισέλθουν στο λιμάνι του Πειραιά. Στον εν λόγω σταθμό έχουν ληφθεί δείγματα από την επιφάνεια, από βάθος 35 m και λίγο πριν τον πυθμένα (90 m).
- Ο σταθμός 6 (S.6), μεγίστου βάθους 105 m, βρίσκεται ανάμεσα στα Μέθανα και τη νήσο Αίγινα. Στον εν λόγω σταθμό έχουν ληφθεί δείγματα από την επιφάνεια, από βάθος 35 m και λίγο πριν τον πυθμένα (100 m).
- Τέλος, ο σταθμός 7 (S.7), μεγίστου βάθους 220 m, βρίσκεται στο Νότιο Σαρωνικό, λίγο πριν την έξοδο από τον Σαρωνικό προς το Αιγαίο Πέλαγος. Στον εν λόγω σταθμό έχουν ληφθεί δείγματα από την επιφάνεια, από βάθος 50 m, από βάθος 100 m και λίγο πριν τον πυθμένα (200 m).

Οι συντεταγμένες των σταθμών και τα ακριβή σημεία τους πάνω στο χάρτη απεικονίζονται στην Εικόνα 7.3 και στον Πίνακας 7.1.



Εικόνα 7.3: Τα σημεία δειγματοληψίας στον Κόλπο της Ελευσίνας και στον ευρύτερο Σαρωνικό Κόλπο



Εικόνα 7.4: Η περιοχή μελέτης και οι σταθμοί δειγματοληψίας σε μια πιο ξεκάθαρη εικονα

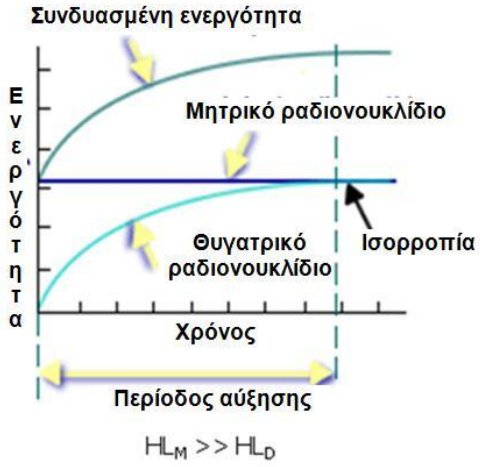
Πίνακας 7.1: Συντεταγμένες και βάθη σταθμών δειγματοληψίας

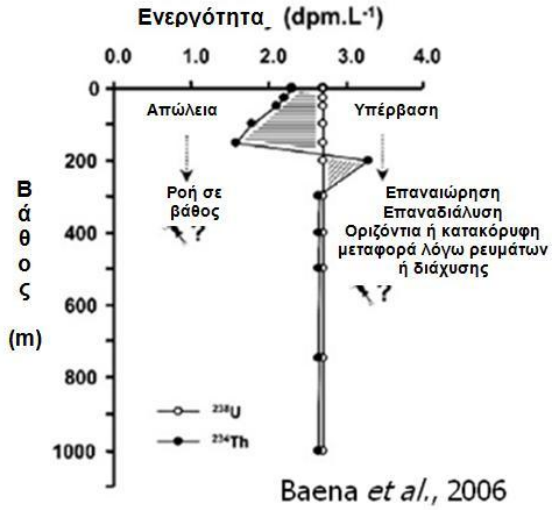
Σταθμός	Συντεταγμένες	Βάθη Δειγματοληψίας (m)
1	N 38° 00.579 E 23° 32.285	0, 15, 25
2	N 37° 58.083 E 23° 26.100	0, 15, 25
3	N 37° 55.108 E 23° 35.294	0, 15, 60
4	N 37° 53.455 E 23° 09.335	0, 50, 100, 200
5	N 37° 51.287 E 23° 33.372	0, 35, 90
6	N 37° 39.124 E 23° 27.136	0, 35, 100
7	N 37° 42.232 E 23° 38.625	0, 50, 100, 200

Πραγματοποιήθηκαν 4 δειγματοληψίες (χειμώνας – καλοκαίρι – φθινόπωρο – χειμώνας). Η πρώτη στις αρχές Φεβρουαρίου 2007 (4, 5, 6/01/2007), η οποία διακόπηκε λόγω τεχνικών προβλημάτων. Ελήφθησαν δείγματα μόνο από τους σταθμούς S.3, S.5 και S.7. Η δεύτερη πραγματοποιήθηκε τον Ιούλιο 2008 (28, 29/07/2008) και τον Αύγουστο 2008 (25, 26/08/2008), με τη διακοπή στο μεσοδιάστημα να οφείλεται σε κάκιστες καιρικές συνθήκες. Η τρίτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο 2008 (23, 29/10/2008) και το Νοέμβριο 2008 (3, 5/11/2008) σε ημέρες όσο το δυνατό καιρικά πιο ήρεμες. Τέλος, η τέταρτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τον Ιανουάριο 2009 (21, 29/01/2009) και το Φεβρουάριο 2009 (3, 4/02/2009). Χρησιμοποιήθηκαν σκάφη της εταιρείας "PSOMAKARA DIVERS". Τα σκάφη «Άγιος Ευθύμιος» και «Άγιος Νεκτάριος» ήταν μήκους 9 και 12 μέτρων, κατάλληλα για εργασίες στο εν λόγω θαλάσσιο περιβάλλον με βάση τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες της εποχής. Πρόκειται για καταδυτικά σκάφη, κατάλληλα για εργασίες σε διάφορα βάθη (εντοπισμός και ανέγερση αγκυρών, αναγόμωση υφάλων κλπ). Κύριο χαρακτηριστικό τους ήταν η ύπαρξη μηχανικού εργάτη (βίντζι) και συρματόσχοινου μήκους 200 μέτρων, τα οποία είναι κατάλληλα για τη βύθιση ογκώδους εξοπλισμού σε μεγάλα βάθη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΤΟ ^{234}Th ΩΣ ΦΥΣΙΚΟΣ ΙΧΝΗΘΕΤΗΣ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗΣ ΡΟΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΝΗ ΣΤΗΛΗ. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ^{234}Th – ^{238}U





8 ΤΟ ^{234}Th ΩΣ ΦΥΣΙΚΟΣ ΙΧΝΗΘΕΤΗΣ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗΣ ΡΟΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΝΗ ΣΤΗΛΗ. ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ^{234}Th – ^{238}U

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα δυσεπίλυτα προβλήματα στην ωκεανογραφία είναι το πώς τα σωματίδια, τα οποία εισάγονται στην επιφάνεια των θαλασσών μεταφέρονται στον πυθμένα. Συνεχίζεται η συζήτηση γύρω από φαινόμενα διαχωρισμού των σωματιδίων σε κλάσματα, ανάλογα με την πυκνότητα ή το μέγεθος τους, τη βιοσυσσώρευση σε οργανισμούς, την αναδιάλυση από ιζήματα. Ο κυριότερος τρόπος μεταφοράς ουσιών, όπως ο οργανικός C, διάφορα ιχνοστοιχεία κ.α., από την υδάτινη στήλη στον πυθμένα είναι μέσω δέσμευσης με τα βυθιζόμενα σωματίδια. Μέχρι σήμερα η εκτίμηση της ποσότητας και της χωρικής και χρονικής διακύμανσης της ροής των βυθιζόμενων σωματιδίων παραμένει ένα δύσκολο θέμα[217].

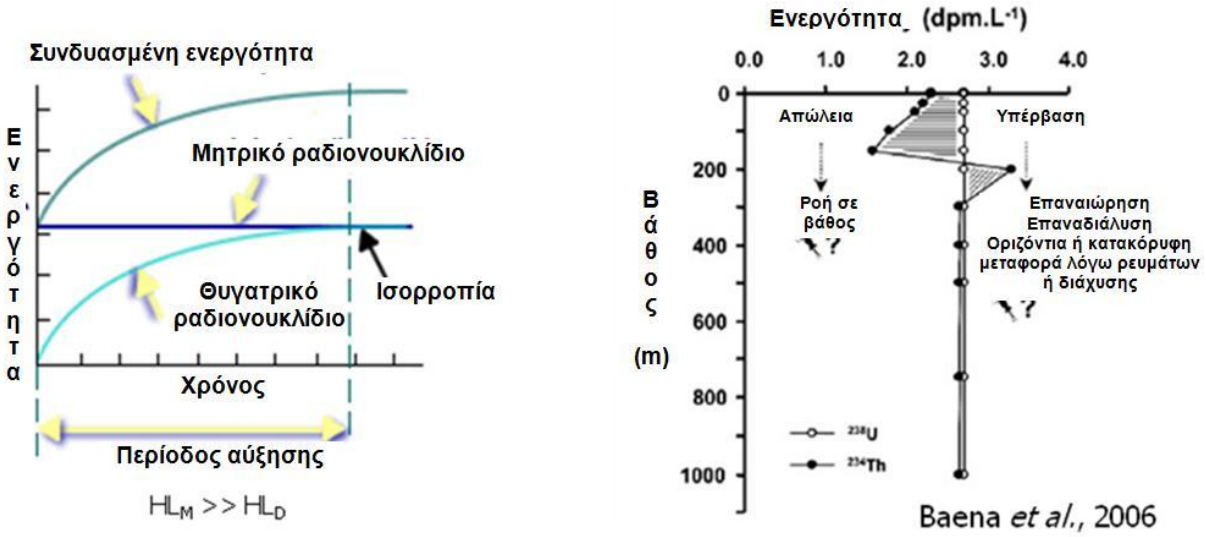
Η χημεία και η συμπεριφορά της σωματιδιακής ύλης κατά την καταβύθιση είναι σημαντική για τη χημική, γεωλογική και βιολογική ωκεανογραφία. Η σωματιδιακή ύλη έχει βιολογική δράση εντός του επιφανειακού στρώματος της θάλασσας. Βυθίζεται περνώντας από τη ζώνη του θερμοκλινούς και προκαλεί φαινόμενα, όπως ο απεμπλουτισμός των θρεπτικών από τα επιφανειακά στρώματα με ταυτόχρονο εμπλουτισμό των βαθύτερων στρωμάτων. Τα θρεπτικά συστατικά ανακυκλώνονται στην ευρεία ζώνη των 1000 m της υδάτινης στήλης. Ωστόσο, η πολύπλοκη φύση των διεργασιών αυτών αποκλείει τον υπολογισμό του ρυθμού ανακύκλωσης των θρεπτικών στην υδάτινη στήλη. Η κατανόηση των διεργασιών, οι οποίες συμβαίνουν στο βυθό, όσον αφορά στη σωματιδιακή ύλη, συμβάλλει στην περαιτέρω γνώση διαδικασιών, όπως η ανακύκλωση των θρεπτικών συστατικών και η ιζηματογένεση[218].

Η κατακόρυφη ροή οποιουδήποτε χημικού στοιχείου σε σωματιδιακή φάση εξαρτάται από το μέγεθος, την πυκνότητα και τη συμπεριφορά κατά την εναπόθεση του σωματιδίου, το οποίο μεταφέρει το στοιχείο. Πιο ιδανικά, θα μπορούσε κανείς να προσδιορίσει την κατακόρυφη χημική ροή ως συνάρτηση του βάθους. Αλλαγές στη ροή θα μπορούσαν να ερμηνευτούν ως αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων με την υδάτινη στήλη. Η ροή των χημικών στοιχείων σε βάθος θα μπορούσε να δώσει τους ρυθμούς εναπόθεσης[219].

Τα ποσοστά μεταφοράς και οι αλληλεπιδράσεις, οι οποίες συμβαίνουν στον ωκεανό μπορούν να προσδιοριστούν και να αξιολογηθούν με βάση τη ραδιενεργό διάσπαση των

φυσικών ραδιονουκλιδίων ουρανίου – θορίου (U –Th)[220]. Το ^{234}Th ($t_{½}$ = 24.1 d) παράγεται συνεχόμενα στο θαλασσινό νερό εξαιτίας της α- διάσπασης του ^{238}U ($t_{½}$ = 4.5 x 10^{9} yr). Ο μικρός χρόνος ημιζωής του θορίου είναι κατάλληλος για την ποσοτικοποίηση διεργασιών, που αφορούν στα σωματίδια σε εύρος χρόνου μεταξύ ημερών – εβδομάδων[221]. Το ^{234}Th είναι παρόν στο θαλάσσιο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις της τάξης των 10^{-18} M. Οι χημικές του ιδιότητες είναι σχετικά απλές. Έχει μια μόνο σταθερή οξειδωτική κατάσταση (IV) στα φυσικά περιβάλλοντα και τα ιόντα του είναι εξαιρετικά «σωματιδιο-δραστικά» (particle reactive)[222]. Υπάρχει στην υδάτινη στήλη στη μορφή $Th(OH)_n^{(4-n)+}$ ως προϊόν υδρόλυσης[223]. Συνεπώς, μπορεί να απομακρύνεται από την υδάτινη στήλη μετά από προσρόφηση του σε σωματίδια, τα οποία εν συνεχεία καταλήγουν στα ιζήματα ($K_d^{Th\text{-}234} \approx 10^6 – 10^7$)[224].

Το ^{238}U υπάρχει κυρίως σε διαλυτή φάση με τη μορφή $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, ενώ είναι σχετικά αδρανές στην προσρόφηση σε σωματίδια (≤ 0.1 % του ουρανίου στο θαλασσινό νερό βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή[225]). Ως αποτέλεσμα αυτών, το ουράνιο επιδεικνύει διασπορά σύμφωνα με την αλατότητα (conservative) στο θαλασσινό νερό και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση [^{238}U (dpm L^{-1}) = 0.07081 x salinity (‰)][226] για τον ωκεανό και [^{238}U (dpm L^{-1}) = (0.07065 ± 0.00146) x salinity (‰)] ή [^{238}U (Bq m^{-3}) = (1.17750 ± 0.02433) x salinity (‰)] για εύρος αλατότητας 36.1 – 38.9 ‰[227] για τη Μεσόγειο Θάλασσα. Για δεδομένο βάθος, θα περίμενε κανείς ο λόγος των συγκεντρώσεων του συνολικού ^{234}Th (σωματιδιακού και διαλυτού) προς του ^{238}U (^{234}Th/^{238}U) να ισούται με τη μονάδα, δεδομένου ότι η διάσπαση του διαλυτού ^{238}U θα έπρεπε να παράγει ^{234}Th, το οποίο ή θα έμενε διαλυτό ή θα δεσμευόταν σε σωματίδια. Αντί αυτού ο λόγος είναι διαφορετικός του 1 (Εικόνα 8.1). Το υπόλοιπο ^{234}Th θεωρείται δεσμευμένο σε σωματίδια, τα οποία έχουν κινηθεί σε μεγαλύτερα βάθη. Συνεπώς, ο βαθμός της ραδιενεργού μη ισορροπίας που επικρατεί στην υδάτινη στήλη μεταξύ του σωματίδιο-δραστικού θυγατρικού ^{234}Th και του διαλυτού μητρικού ^{238}U μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του ρυθμού με τον οποίο το θόριο διαφεύγει από την υδάτινη στήλη προς τα ιζήματα[228]. Σε παραθαλάσσιες περιοχές, εκτός της διάσπασης του ^{238}U, πρωτογενείς πηγή του ^{234}Th μπορεί να είναι η διάβρωση του εδάφους και η μεταφορά του με την εισροή γλυκών υδάτων όπως και η παρουσία του εξαιτίας φυσικοχημικών διεργασιών από την περιοχή των ιζημάτων[229].



Εικόνα 8.1: Διαγραμματική παράσταση μιας τυπικής κατακόρυφης κατανομής ^{234}Th και ^{238}U δείχνοντας τις πιθανές αιτίες της διαφοροποίησης του λόγου ^{234}Th/^{238}U[230]

8.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ ^{238}U

Έχει αναφερθεί από τους Rutgers van der Loeff *et al*. (2006)[231] με άμεσες μετρήσεις ότι σε ημικλειστές θαλάσσιες περιοχές το ^{238}U μπορεί να μην επιδεικνύει συμπεριφορά σύμφωνη με την αλατότητα. Αποτελέσματα αναλύσεων ICP – MS για ^{238}U στα θαλάσσια ύδατα των περιοχών της Θάλασσας της Λιγουρίας, της Τυρρηνικής Θάλασσας και του Αιγαίου Πελάγους (S ‰ = 37 – 39) έχουν δείξει καλή συσχέτιση[232] με τη σχέση ^{238}U – αλατότητας, η οποία αναφέρεται από τους Chen *et al.* (1986)[226] για ωκεάνιες περιοχές. Για του λόγου το αληθές, ορισμένες τιμές δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.1: Επιλεγμένες τιμές αλατότητας και ^{238}U [από μετρήσεις ICP – MS και από τη σχέση αλατότητας Ku *et al.* (1977)] από περιοχές της Θάλασσας της Λιγουρίας, της Τυρρηνικής Θάλασσας και του Αιγαίου Πελάγους[232]

Βάθος (m)	Αλατότητα (psu)	^{238}U (Bq m^{-3})		
		Chen *et al.* (1986)	Delandhe *et al.* (2002)	ICP – MS
Θάλασσα Λιγουρίας				
3	38.010	43.7	44.7	43.5
25	38.037	43.7	44.7	43.5
40	38.080	43.8	44.8	44.3
60	38.122	43.8	44.8	44.5
75	38.119	43.8	44.8	44.7

100	38.167	43.8	44.8	44.0
Βάθος (m)	**Αλατότητα (psu)**	**^{238}U (Bq m^{-3})**		
		Chen *et al.* (1986)	**Delandhe *et al.* (2002)**	**ICP – MS**
150	38.296	44.0	45.0	44.3
200	38.429	44.2	45.2	44.7
Τυρρηνική Θάλασσα				
3	38.153	43.8	44.8	44.2
25	38.227	44.0	45.0	44.0
50	38.279	44.0	45.0	44.3
65	38.373	44.2	45.0	44.2
80	38.390	44.2	45.2	45.0
100	38.421	44.2	45.2	44.3
150	38.490	44.3	45.2	44.7
200	38.626	44.5	45.3	44.7
Αιγαίο Πέλαγος				
25	39.090	45.0	46.0	44.5
50	39.090	45.0	46.0	45.0
60	39.092	45.0	46.0	44.5
75	39.093	45.0	46.0	44.8
85	39.093	45.0	46.0	44.5
100	39.093	45.0	46.0	44.7
125	39.094	45.0	46.0	44.5
150	39.094	45.0	46.0	44.7
225	39.094	45.0	46.0	44.5
300	39.080	45.0	46.0	44.5
400	39.037	44.8	45.8	45.0
500	38.995	44.8	45.8	44.8

Από τα παραπάνω αποτελέσματα (Πίνακας 8.1) προκύπτει ότι για την περιοχή της κεντρικής και ανατολικής Μεσογείου, για ανοικτά πελάγη, πιο αξιόπιστα αποτελέσματα δίνει η εξίσωση, την οποία έχουν προτείνει οι Chen *et al.* (1986)[226]. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η εξίσωση που πρότειναν οι Schmidt και Reyss [^{238}U (dpm L^{-1}) = 0.099 x S – 0.972] για τιμές αλατότητας 30.9 – 39.2 ‰ δεν ισχύει για τη Μεσόγειο Θάλασσα[232]. Ωστόσο, επειδή το ^{238}U δεν ακολουθεί πάντα την κατανομή της αλατότητας σε παράκτια περιβάλλοντα θα

χρησιμοποιηθεί η σχέση των Delandhe *et al.*(2002) [^{238}U (dpm liter^{-1}) = (0.07065 ± 0.00146) x salinity (‰)][227], επειδή έχει βρεθεί ότι σε τέτοια περιβάλλοντα είναι πιο ακριβής και έχει χρησιμοποιηθεί για την περιοχή του Θερμαϊκού Κόλπου από τους Muir *et al.* (2005)[240].

8.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΧΡΟΝΩΝ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΘΟΡΙΟΥ– ΡΥΘΜΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ^{234}Th ΣΕ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΑ ΒΑΘΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ «ΕΝΟΣ ΚΙΒΩΤΙΟΥ» (ONE – BOX MODEL)

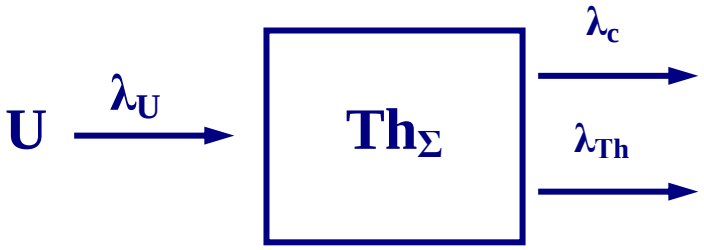
Από την εποχή των πρώτων μετρήσεων ^{234}Th, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στον ωκεανό[233], παρατηρήθηκε ελάττωση των τιμών μεταξύ ανοικτού ωκεανού και παράκτιων περιοχών, πράγμα το οποίο καταδεικνύει ότι η διασπορά του ^{234}Th είναι έντονα επηρεασμένη από τον σωματιδιακό κύκλο της θάλασσας. Το γεγονός αυτό υποκίνησε τη χρήση του ^{234}Th ως ένα καινούργιο επί τόπου (in situ) ιχνηθέτη των ωκεάνιων *ρυθμών μεταφοράς των σωματιδίων* από την υδάτινη στήλη σε μεγαλύτερα βάθη, ένας όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει πολύπλοκες διεργασίες, σχετικές με τη σύνδεση των σωματίδιο-δραστικών στοιχείων με τις επιφάνειες των σωματιδίων και την μετακίνηση τους σε μεγαλύτερα βάθη στην υδάτινη στήλη. Χρησιμοποιώντας απλές εξισώσεις ισορροπίας, ο λόγος του σωματίδιο-δραστικού ^{234}Th προς το διαλυτό μακρόβιο μητρικό ^{238}U μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ποσοτικοποιήσει το ρυθμό προσρόφησης του ^{234}Th στα σωματίδια και τη ροή από την επιφάνεια.

Η χρήση της μη ισορροπίας ^{234}Th/^{238}U στη μελέτη της ροής του θορίου από τα επιφανειακά ύδατα ξεκίνησε από τους Bhat *et al*. (1969)[233] και επεκτάθηκε από τους Matsumoto *et al*. (1975)[234], Knauss *et al*. (1978)[235] και Kaufman *et al*. (1981)[236]. Στις μελέτες αυτές παρατηρήθηκαν χαμηλές τιμές του λόγου ^{234}Th/^{238}U (~ 0.2) σε παράκτιες περιοχές και χρόνοι παραμονής του θορίου περίπου 10 ημέρες. Αντίθετα, σε πιο ανοικτές θάλασσες ο λόγος ^{234}Th/^{238}U ήταν κοντά στην ισορροπία (~ 0.75 – 1.0) και οι αντίστοιχοι χρόνοι παραμονής για το θόριο ήταν της τάξης των εκατοντάδων ετών.

Η γενική εξίσωση του ρυθμού μεταβολής ^{234}Th, σε δεδομένο βάθος, είναι το αποτέλεσμα της συνεχούς παραγωγής του ^{234}Th από το ^{238}U, της ραδιενεργού διασπάσεως του, της προσρόφησης του σε ταχέως βυθιζόμενα σωματίδια και της μεταφοράς του εντός ή εκτός κιβωτίου, λόγω διάχυσης. Ο ρυθμός μεταβολής του ^{234}Th σύμφωνα με τα παραπάνω θα είναι:

$$\frac{\partial A_{Th}^{t}}{\partial t} = \lambda_{Th} A_{U} - \lambda_{Th} A_{Th}^{\Sigma} - P + V \quad (1)$$

όπου A_U και A^{Σ}_{Th} είναι οι ενεργότητες (σε dpm L^{-1} ή Bq m^{-3}) του ^{238}U και του συνολικού ^{234}Th (σωματιδιακού και διαλυτού), λ_{Th} είναι η σταθερά ραδιενεργού σχάσης του ^{234}Th (λ_{Th}=0.0288 day^{-1}), P είναι η ροή των σωματιδίων στα οποία είναι προσροφημένο το ^{234}Th σε μεγαλύτερα βάθη (σε dpm m^{-2} d^{-1}) και V είναι η ροή των σωματιδίων εξαιτίας της διάχυσης και της επίδρασης των ρευμάτων.



Εικόνα 8.2: Το μοντέλο «ενός κιβωτίου» (one – box model)[237]

Στο μοντέλο του «ενός κιβωτίου» (one – box model) οι παράγοντες της ροής των σωματιδίων, λόγω διάχυσης και επίδρασης των θαλασσίων ρευμάτων θεωρούνται αμελητέοι και άρα ο ρυθμός μεταβολής της ενεργότητας του συνολικού ^{234}Th για δεδομένο βάθος δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial A_{Th}^{t}}{\partial t} = A_{U} \lambda_{Th} - A_{Th}^{t} \lambda_{Th} - A_{Th}^{t} \lambda_{c} \quad (2)$$

Ο όρος $A_U\lambda_{Th}$ ισοδυναμεί με το ποσοστό της παραγωγής του ^{234}Th από το ^{238}U, ο όρος $A^{\Sigma}_{Th}\lambda_{Th}$ ισοδυναμεί με το ποσοστό του ^{234}Th που χάνεται, λόγω της ραδιενεργού διάσπασης του ^{234}Th και τέλος ο $A^{\Sigma}_{Th}\lambda_c$ είναι το ποσοστό του θορίου που χάνεται από την υδάτινη στήλη με άλλες διεργασίες εκτός της ραδιενεργού διάσπασης (λ_c είναι η σταθερά που αφορά στη λήψη του ^{234}Th από τα σωματίδια και η ταχεία βύθιση τους, $days^{-1}$).

Θεωρώντας ότι το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας (Steady State Condition), δηλαδή υποθέτοντας ότι σε δεδομένο βάθος δεν υπάρχει αλλαγή της ενεργότητας του συνολικού ^{234}Th (Εικόνα 8.2), και άρα:

$$\frac{\partial A_{Th}^{t}}{\partial t} = \frac{\partial A_{Th}^{d}}{\partial t} = \frac{\partial A_{Th}^{p}}{\partial t} = 0$$

τότε το ποσοστό του θορίου που χάνεται από την υδάτινη στήλη με άλλες διεργασίες εκτός της ραδιενεργού διάσπασης ($P = A^{t}_{Th}\lambda_c$) είναι:

$P_{Th} = \lambda_{Th}(A_U - A_{Th}^t)$ (3) και ολοκληρώνοντας ως προς το βάθος:

$$\boldsymbol{P_{Th} = \lambda_{Th} \int_0^{z_i} (A_U - A_{Th}^t) dz}$$

Από την (3) έχουμε $A_{Th}^t \lambda_c = \lambda_{Th}(A_U - A_{Th}^t)$

και άρα $\lambda_c = \lambda_{Th} \frac{A_U - A_{Th}^t}{A_{Th}^\Sigma}$ (4)[238]

οπότε ο μέσος χρόνος παραμονής του συνολικού ^{234}Th στην υδάτινη στήλη είναι:

$$t_t = \frac{1}{\lambda_c} \quad (5)$$

Η συνολική αβεβαιότητα της ροής P, u(P), θεωρώντας την αβεβαιότητα του λ_{Th} αμελητέα εν συγκρίσει με τις αβεβαιότητες του συνολικού ^{234}Th και του ^{238}U (σ_{ATh} και σ_{AU}, αντίστοιχα) δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$u(P) = \lambda \sqrt{\sigma_{A_U}^2 + \sigma_{A_{Th}}^2} \quad (6)$$

Η εξίσωση 3 για τον υπολογισμό της ροής του ^{234}Th σε μεγαλύτερα βάθη στην υδάτινη στήλη είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη και χρησιμοποιείται στις περισσότερες τέτοιου είδους μελέτες, λόγω της απλότητας της (μόνο το συνολικό ^{234}Th πρέπει να μετρηθεί)[237].

Ωστόσο, αν υπολογίσει κανείς ξεχωριστά τη διαλυτή και τη σωματιδιακή φάση του ^{234}Th, μπορεί να παράγει ένα πολύ πληροφοριακό μοντέλο για δεδομένο βάθος. Αγνοώντας τη διάχυση και την ύπαρξη θαλασσίων ρευμάτων, μπορεί κανείς να εκφράσει το ρυθμό μεταβολής του διαλυτού κλάσματος του ^{234}Th ως εξής:

$$\frac{\partial A_{Th}^d}{\partial t} = A_U \lambda_{Th} - A_{Th}^d \lambda_{Th} - J \quad (7)$$

όπου A^d_{Th} είναι η ενεργότητα του διαλυτού κλάσματος του ^{234}Th. Αφού το ^{238}U υπάρχει σε διαλυτή φάση, η διάσπαση του θα παράγει διαλυτό ^{234}Th, το οποίο είναι ο όρος $A_U\lambda_{Th}$. $A^d_{Th}\lambda_{Th}$ είναι το ποσοστό του διαλυτού ^{234}Th που χάνεται λόγω της ραδιενεργού διάσπασης, ενώ J είναι το ποσοστό του θορίου που χάνεται λόγω της προσρόφησης του σε σωματίδια. Αντίστοιχα, για το σωματιδιακό θόριο:

$$\frac{\partial A_{Th}^p}{\partial t} = J - A_{Th}^p \lambda_{Th} - P \quad (8)$$

όπου A^p_{Th} είναι η ενεργότητα του σωματιδιακού ^{234}Th. $A^p_{Th}\lambda_{Th}$ είναι το ποσοστό του σωματιδιακού ^{234}Th που χάνεται λόγω της ραδιενεργού διάσπασης, και P είναι το ποσοστό του ^{234}Th, το οποίο μεταφέρεται εκτός του επιφανειακού στρώματος μέσω της ροής των σωματιδίων.

Σε σταθερή κατάσταση (Steady State Condition) ο μέσος χρόνος παραμονής του διαλυτού ^{234}Th στην υδάτινη στήλη με βάση το ποσοστό του θορίου που χάνεται λόγω προσρόφησης σε σωματίδια είναι:

$$\tau_d = \frac{A_{Th}^d}{J} \quad (9)$$

ενώ ο μέσος χρόνος παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th στην υδάτινη στήλη με βάση τις απώλειες λόγω μεταφοράς των σωματιδίων εκτός του επιφανειακού στρώματος είναι:

$$\tau_p = \frac{A_{Th}^p}{P} \quad (10)$$

Όταν και οι δυο μορφές θορίου είναι παρούσες, η απώλεια λόγω ραδιενεργού διάσπασης των αιωρούμενων σωματιδίων της επιφάνειας οδηγεί στο $\tau_d + \tau_p$ να είναι μικρότερο από τ_Σ. Το ποσοστό του θορίου που χάνεται λόγω προσρόφησης σε σωματίδια J ισούται με:

$J = A_U\lambda_{Th} - A_{Th}^d\lambda_{Th}$ (11) ή $\boldsymbol{J = \lambda_{Th}\int_0^{z_i}(A_U - A_{Th}^d)dz}$ μετά από ολοκλήρωση σε κάποιο διάστημα βάθους της υδάτινης στήλης, όπου A_U είναι η ενεργότητα του ^{238}U, λ_{Th} είναι η σταθερά ραδιενεργού σχάσης του ^{234}Th και A^d_{Th} είναι η ενεργότητα του διαλυτού κλάσματος του ^{234}Th. Ο όρος $A_U\lambda_{Th}$ ισοδυναμεί με το ποσοστό της παραγωγής του ^{234}Th, λόγω της ραδιενεργού διάσπασης του ^{238}U, ενώ ο $A^d_{Th}\lambda_{Th}$ αντιπροσωπεύει το ποσοστό του διαλυτού ^{234}Th που χάνεται λόγω της ραδιενεργού διάσπασης. Τέλος, το ποσοστό του σωματιδιακού ^{234}Th, το οποίο χάνεται λόγω βύθισης των σωματιδίων στα οποία είναι δεσμευμένο (P) δίνεται από τη σχέση:

$$P = J_{Th} - A_{Th}^p\lambda_{Th} \quad (12)^{247\ 248}$$ και με βάση την εξίσωση 11

$$P = \lambda_{Th}[A_U - (A_{Th}^p + A_{Th}^d)]$$ η οποία ισχύει (εξίσωση 2)

και άρα ο χρόνος παραμονής του συνολικού, του σωματιδιακού και του διαλυτού ^{234}Th, σε κάποιο διάστημα βάθους, είναι:

$$\boldsymbol{\tau_t = \int_0^{z_i}\frac{A_{Th}^t}{(A_U - A_{Th}^t)\lambda_{Th}}dz} \quad (13)^{239}$$

$$\boldsymbol{\tau_p = \int_0^{z_i}\frac{A_{Th}^p}{\lambda_{Th}[(A_U - A_{Th}^d) - A_{Th}^p]}dz} \quad (14)^{239}$$

$$\boldsymbol{\tau_d = \int_0^{z_i}\frac{A_{Th}^d}{\lambda_{Th}(A_U - A_{Th}^d)}dz} \quad (15)^{239}$$

Όπως έχει ειπωθεί, οι παραδοχές για να ισχύουν οι παραπάνω εξισώσεις είναι: (i) να κυριαρχούν συνθήκες σταθερής κατάστασης (Steady State Conditions), δηλαδή οι συγκεντρώσεις του ^{234}Th και τα ποσοστά του διαλυτού ^{234}Th που χάνεται λόγω προσρόφησης σε σωματίδια (J) και του σωματιδιακού ^{234}Th που χάνεται λόγω καθίζησης (P) παραμένουν σταθερές, (ii) η οριζόντια και κατακόρυφη διάχυση και μεταφορά λόγω ρευμάτων είναι αμελητέες και (iii) η προσρόφηση κάθε σωματιδίου είναι μη αντιστρεπτή διαδικασία[240]. Πριν, γίνει οτιδήποτε, είναι αναγκαία μια αποτίμηση των τριών παραδοχών του μοντέλου «ενός κιβωτίου» (one – box model).

8.4 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΔΟΧΩΝ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ «ΕΝΟΣ ΚΙΒΩΤΙΟΥ» (ONE – BOX MODEL)

Υποθέσεις ύπαρξης συνθηκών σταθερής κατάστασης (Steady State Conditions) γίνονται πολύ συχνά σε εργασίες που εστιάζονται σε μελέτες του λόγου ^{234}Th/^{238}U, είτε όταν πρόκειται για περιοχές ανοικτών ωκεανών, είτε για παράκτια οικοσυστήματα[241 242 247 248]. Εξαίρεση από την υπόθεση αυτή αποτελούν μελέτες που έχουν λάβει χώρα σε περιόδους, όπου συμβαίνουν έντονες αλλαγές στις διεργασίες προσρόφησης του ^{234}Th σε σωματίδια, όπως για παράδειγμα σε εποχές έντονης αύξησης του φυτοπλαγκτού[250 267]. Τέλος, πολλές εργασίες έχουν αφιερωθεί σε σύγκριση του μοντέλου για συνθήκες σταθερής κατάστασης (Steady State Conditions) και μη (Non Steady State Conditions). Οι τιμές, που έχουν προκύψει από τη χρήση του μοντέλου για τις δυο καταστάσεις δεν παρουσιάζουν ενδεικτικές διαφορές[243 224 238 244]. Και γιαυτό το λόγο στες περισσότερες εργασίες, για απλούστευση των εξισώσεων και των απαιτούμενων μετρήσεων, χρησιμοποιείται η παραδοχή των συνθηκών σταθερής κατάστασης.

Η δεύτερη παραδοχή είναι ότι η οριζόντια και κατακόρυφη διάχυση και μεταφορά λόγω ρευμάτων του ^{234}Th είναι αμελητέα. Η διάχυση του ^{234}Th δεν αποτελεί αξιοσημείωτη διεργασία, ωστόσο, πολλές εργασίες έχουν δείξει συμβολή της μεταφοράς του ^{234}Th, λόγω της επίδρασης ρευμάτων. Για παράδειγμα, στα ωκεάνια συστήματα ανάβλυσης (upwelling), η κάθετη μεταφορά του ^{234}Th λόγω των ρευμάτων έχει έντονο ρόλο[251 257]. Σε παράκτιες περιοχές, πιο ενδεικτικό ρόλο έχει η οριζόντια μεταφορά λόγω της επίδρασης των ρευμάτων[245 246 238].

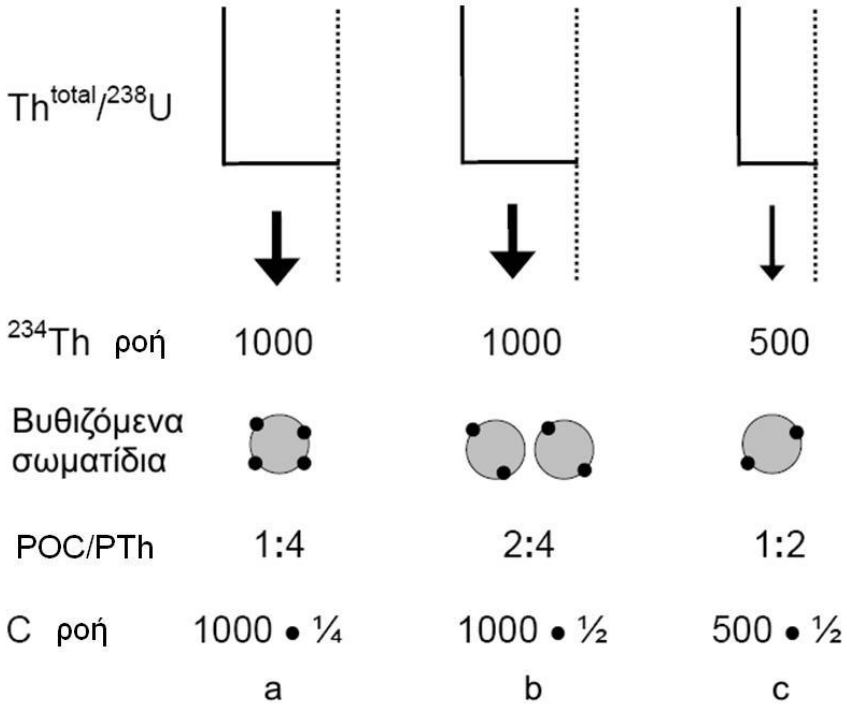
Η τελική υπόθεση, δηλαδή το γεγονός ότι η προσρόφηση του ^{234}Th στα σωματίδια θεωρείται μη αντιστρεπτή, μπορεί να θεωρηθεί ως έγκυρη στα παράκτια περιβάλλοντα, εξαιτίας του υψηλού συντελεστή κατανομής K_d του ^{234}Th ($K_d^{Th\text{-}234} \approx 10^6 – 10^7$)[224 243].

8.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΡΟΗΣ ΤΟΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ένα καίριο ερώτημα είναι πως μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει τους ρυθμούς μεταφοράς του θορίου για να υπολογίσει τη ροή του άνθρακα, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με σωματίδια. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει καλή συσχέτιση μεταξύ της απόκλισης από την ισορροπία ^{234}Th – ^{238}U και της βιολογικής ενεργότητας στην επιφάνεια του βορειοανατολικού Ειρηνικού, πράγμα το οποίο αποδίδεται στην προσάρτηση και εν συνεχεία στην αποβολή του ^{234}Th πάνω στη βυθιζόμενη βιολογική σωματιδιακή ύλη[247 248]. Με βάση αυτές τις συσχετίσεις, έχει προταθεί ότι μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει το συνολικό χρόνο παραμονής του ^{234}Th στον υπολογισμό της ροής του POC σε βαθύτερα στρώματα. Ωστόσο, η προσέγγιση αυτή δεν ακολουθείται αφού οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th και POC είναι απίθανο να είναι ίδιοι, εξαιτίας του διαφορετικού τους ρυθμού ανακύκλωσης στην επιφάνεια[249]. Μια πιο ευθεία προσέγγιση για τη χρήση του ^{234}Th ως ιχνηθέτη της ροής των σωματιδίων είναι να πολλαπλασιάσει κανείς τη ροή του ^{234}Th (η οποία εξάγεται από το λόγο ^{234}Th/^{238}U) με το λόγο άλλων στοιχείων, προσροφημένων σε βυθιζόμενα σωματίδια, πχ για τον άνθρακα:

$$\frac{\partial C^p}{\partial t} = \frac{\partial A_{Th}^p}{\partial t} x \frac{C^p}{A_{Th}^p} \quad (16)$$

Η σχέση 16 πιο απλά γράφεται Flux C = ^{234}Th Flux x POC/PTh (Εικόνα 8.3a). Η ροή του C θα διπλασιαστεί, αν ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων είναι διπλάσιος, ενώ ροή του ^{234}Th ή ο λόγος ^{234}Th/^{238}U παραμένει σταθερός (Εικόνα 8.3b). Από την άλλη αν η ροή του ^{234}Th μειωθεί στο μισό (Εικόνα 8.3c), θα υπάρξει μια αξιοσημείωτη ελάττωση του θορίου στα βυθιζόμενα σωματίδια με συντελεστή δυο, αλλά η ροή του άνθρακα θα παραμείνει ίδια, όπως στο αρχικό παράδειγμα (Εικόνα 8.3a).



Εικόνα 8.3: Σχηματική παράσταση της ροής του ^{234}Th. Παρατίθενται τρία σενάρια διαφορετικών συνθηκών του λόγου ^{234}Th/^{238}U, της ροής του ^{234}Th και του λόγου POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων και ο αντίκτυπος στον υπολογισμό της ροής του POC[269]

Η εμπειρική μέθοδος, η οποία ορίζεται ως ροή του ^{234}Th, τυποποιήθηκε πρώτα σε μια μελέτη της ανακύκλωσης σωματιδίων και της εκροής οργανικού άνθρακα σε περιοχές περίσσειας φυτοπλαγκτού του βορείου Ατλαντικού[250]. Μετά την αρχική εφαρμογή των παραπάνω αρχών σε προσδιορισμούς των ροών του POC και σωματιδιακού οργανικού αζώτου (PON), έγινε προσπάθεια να επεκταθεί αυτή η προσέγγιση σε προσδιορισμούς ροών άλλων στοιχείων, όπως σωματιδιακού ανόργανου άνθρακα[251], PAH's[252], PCB's[253], βιογενούς πυριτίου[254 255] και βαρέων μετάλλων[256].

8.6 Ο ΛΟΓΟΣ POC/PTh

Τα κύρια εμπόδια στην προσέγγιση της ροής του ^{234}Th είναι η δυνατότητα συσχέτισης της δέσμευσης του ^{234}Th στα βυθιζόμενα σωματίδια και η αξιόπιστη ερμηνεία του λόγου POC προς ^{234}Th (ή C/^{234}Th). Ξεκινώντας με της αρχικές εφαρμογές, βρέθηκαν διαφορές στο λόγο POC/PTh μεταξύ δειγμάτων και μελετών, εξαρτώμενες από τις διαφορετικές διατάξεις συλλογής, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως παγίδες ιζημάτων, συλλογή σε δοχεία Niskin, φιλτράρισμα χρησιμοποιώντας επί τόπου αντλίες δειγματοληψίας και διαχωρισμός

των σωματιδίων σε κλάσματα μετά από φιλτράρισμα[257 258]. Επίσης, παρατηρούνται διαφορές και αλλαγές σε σχέση με το βάθος και την εποχή.

Έχει γίνει πολύ συζήτηση για την ύπαρξη γεωχημικών ή βιολογικών παραμέτρων, οι οποίες μπορεί να επηρεάζουν το λόγο POC/PTh και μπορούν να αξιοποιηθούν για την κατανόηση και την πρόβλεψη του. Πρωτίστως, πρέπει να ληφθεί υπόψη πως είναι δυνατό τα βυθιζόμενα σωματίδια να είναι αντιπροσωπευτικά ή μη σε δείγματα για τον προσδιορισμό του λόγου POC/PTh. Μια απάντηση σε αυτό θα μπορούσε να δοθεί αν κανείς διερευνήσει τη διακύμανση του λόγου POC/PTh συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων, του βάθους, της εποχής, της περιοχής δειγματοληψίας και της χρησιμοποιούμενης μεθόδου. Ένας άλλος τρόπος είναι να συγκρίνει κανείς τις παραγόμενες ροές του ^{234}Th με ανεξάρτητες μετρήσεις του κύκλου του C, όπως της νέας και πρωτογενούς παραγωγής και της ισορροπίας θρεπτικών και C στην υδάτινη στήλη.

8.7 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΛΟΓΟ POC/PTh ΣΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Αν και για δεκαετίες το ^{234}Th και ο λόγος POC/PTh χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ροής του POC, ωστόσο δεν υπάρχει απλή διεργασία η μοντέλο, που να μπορεί να εξηγήσει πώς ο λόγος του σωματιδιακού POC/PTh ποικίλλει με το χρόνο, με το βάθος, με το μέγεθος των σωματιδίων και την ταχύτητα καταβύθισης. Διάφορες μέθοδοι και μελέτες έχουν δείξει πως λόγος ποικίλλει από 0.06 έως 6 mmol Bq^{-1} (οι αναφορές στο λόγο POC/PTh δίνονται και σε μονάδες μmol dpm^{-1}, τυπικά υπολογισμένες από το συνολικό οργανικό άνθρακα και του ^{234}Th διορθωμένου στην ημέρα της δειγματοληψίας), όμως υπάρχει διαρκείς συζήτηση σχετικά με τη σημασία της διακύμανσης αυτής και τον αντίκτυπο της στην ακρίβεια του υπολογισμού της ροής του ^{234}Th[259 260 261 262].

Σε πρώτη φάση, το θόριο πιθανώς φθάνει σε χημική ισορροπία σε σχέση με την προσρόφηση σε επιφάνειες σωματιδίων, ενώ το οργανικό περιεχόμενο ποικίλλει ως συνάρτηση της σύνθεσης και του όγκου των σωματιδίων. Αυτή η σχέση του ^{234}Th με τις επιφάνειες των σωματιδίων, καθώς και του C με τον όγκο των σωματιδίων οδηγεί σε μια αρχική πρόβλεψη ότι ο λόγος POC/PTh πρέπει να αυξάνεται για μεγάλα σωματίδια, εξαιτίας της αύξησης του λόγου όγκος/επιφάνεια (V/SA). Και οι δυο λόγοι ποικίλουν ανάλογα με το σχήμα των σωματιδίων, το μέγεθος και τη μορφολογία τους. Άλλοι παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν το λόγο POC/PTh είναι η βιοσυσσώρευση, η βιολογική υποβάθμιση του

πλαγκτού ή άλλων οργανισμών, η συσσώρευση θρεπτικών όταν πρόκειται για παράκτιες περιοχές.

8.7.1 POC/PTh συναρτήσει του μεγέθους σωματιδίων

Τα θαλάσσια σωματίδια υπάρχουν σε πολλά σχήματα και μεγέθη, με συνηθέστερα τα μικρά σωματίδια, τα οποία καταβυθίζονται δυσκολότερα, λόγω μικρότερου μεγέθους (και η πυκνότητα έχει σημαντικό ρόλο σε αυτό). Διάφορες μετρήσεις και μοντέλα έχουν δείξει ότι είναι σπάνιο η συσσώρευση των μεγάλων σωματιδίων, κοπρωδών σωματιδίων (faecal pellets) και οργανικών σωματιδίων προερχόμενων από την αποσύνθεση των οργανισμών (marine snow) να επηρεάσει την μεταφορά των σωματιδίων σε διάφορα βάθη της υδάτινης στήλης. Για το λόγο αυτό, νεότερες μελέτες σχετικά με το ^{234}Th χρησιμοποιούν μεθόδους όπου το δείγμα φιλτράρεται διαδοχικά ώστε να διαχωριστούν τα μεγάλα από τα μικρά σωματίδια. Συμβατικά, πιο συχνά χρησιμοποιούνται φίλτρα πορώδους 53 μm ή μεγαλύτερα, σε σειρά με φίλτρα πορώδους 0.5 – 1 μm, ορίζοντας ως μεγάλα σωματίδια τα μεγέθους ≥ 53 μm και μικρά εκείνα μεταξύ 1 – 53 μm. Τα φίλτρα αυτά, εν συνεχεία, αναλύονται για POC και PTh. Στις περισσότερες εφαρμογές υποτέθηκε ότι ο λόγος POC/PTh *στα μεγαλύτερα σωματίδια αντιστοιχείται στο ποσοστό των σωματιδίων που καταβυθίζονται και άρα χρησιμοποιείται για την μετατροπή της ροής του ^{234}Th σε ροή POC.*

Οι πρώτες μεγάλης κλίμακας εφαρμογές των παραπάνω προσεγγίσεων πραγματοποιήθηκαν στο ισημερινό μέρος του Ειρηνικού ωκεανού το 1992. Σε αυτή την περιοχή οι μετρήσεις του λόγου POC/PTh βρέθηκαν 2 έως 4 φορές χαμηλότερες για σωματίδια μεγέθους ≥ 53 μm από ότι για σωματίδια 1 – 53 μm[251 257] σε δυο μελέτες, ενώ βρέθηκαν παρόμοιες σε μια[263]. Το ισημερινό τμήμα του Ειρηνικού είναι μια περιοχή που χαρακτηρίζεται από αποτελεσματική ανακύκλωση των θρεπτικών και του άνθρακα και μια κοινότητα αποτελούμενη από μικροσκοπικό πλαγκτό και μαστίγια φύκους. Αυτή η αφθονία των βιολογικά παραγόμενων μικρών σωματιδίων προκαλεί τις πολύ χαμηλές τιμές του λόγου POC/PTh [260].

Επίσης, άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι οι τιμές του λόγου POC/PTh σε κολλοειδή σωματίδια διαφόρων μεγεθών (σε επίπεδο μm ή nm) εμφανίζουν μείωση σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων[264 265]. Πάντως, η δέσμευση του θορίου από μικρά και σε αφθονία κολλοειδή σωματίδια και η παραγωγή μεγαλύτερων σωματιδίων συνεπάγεται μείωση του

λόγου POC/PTh με το μέγεθος[264]. Ωστόσο, υπάρχουν και μελέτες, οι οποίες αντικρούουν αυτό τον ισχυρισμό (Πίνακας 8.2). Για παράδειγμα, οι τιμές του λόγου POC/PTh συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων μειώνονται στο ισημερινό τμήμα του Ειρηνικού και στον κόλπο του Μεξικού, αυξάνονται στη θάλασσα της Αραβίας, στον Ατλαντικό, στη Χαβάη, στη θάλασσα του Labrador και στη θάλασσα του Ross, ενώ παραμένουν σταθερές στη θάλασσα των Βερμούδων, στη θάλασσα της Τυρρηνίας και στο Νότιο Αιγαίο. Οι διακυμάνσεις αυτές είναι δυνατό να οφείλονται στους διαφορετικούς τύπους φίλτρων, που χρησιμοποιούνται, ή στον κυμαινόμενο όγκο του κάθε δείγματος.

Πίνακας 8.2: Διακυμάνσεις του λόγου C/^{234}Th συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων (> 0.7 έως 1 μm)[269]

Περιοχή	Λόγος POC/PTh Συναρτήσει του Μεγέθους των Σωματιδίων	Τρόπος Δειγματοληψίας	Αναφορά
Eq. Pacific	Μείωση	Επί τόπου δειγματολήπτης	257
Eq. Pacific	Μείωση	Επί τόπου δειγματολήπτης	251
Arabian Sea	Αύξηση	Επί τόπου δειγματολήπτης	260
Mid. Atlantic	Αύξηση	Επί τόπου δειγματολήπτης	266
Ross Sea	Αύξηση	Επί τόπου δειγματολήπτης	267
Hawaii	Αύξηση	Επί τόπου δειγματολήπτης	268
Gulf of Mexico	Μείωση	Επί τόπου δειγματολήπτης	265
Labrador Sea	Αύξηση	Επί τόπου δειγματολήπτης	261
Bermuda	Σταθερός	Επί τόπου δειγματολήπτης	269
South Aegean Sea	Σταθερός	Επί τόπου δειγματολήπτης	269
Tyrrhenian Sea	Σταθερός	Επί τόπου δειγματολήπτης	269

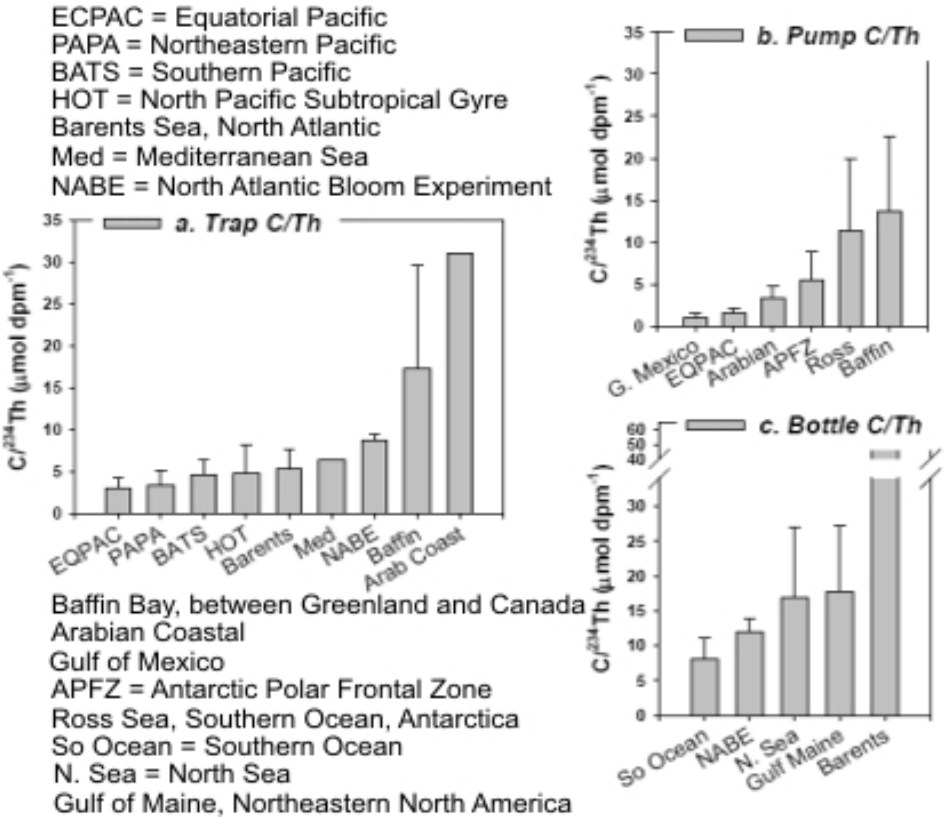
8.7.2 POC/PTh συναρτήσει του βάθους

Η παραπάνω προσέγγιση, δηλαδή η χρησιμοποίηση της ροής του ^{234}Th στον προσδιορισμό της ροής του άνθρακα, βασίζεται στην προϋπόθεση ότι κάποιος έχει υπολογίσει το λόγο POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων σε κάποιο συγκεκριμένο βάθος, στο οποίο υπολογίζεται η ροή του POC. Πολλές μελέτες δείχνουν ότι ο λόγος

POC/PTh μειώνεται σε σχέση με το βάθος[250], λόγω μείωσης των συγκεντρώσεων του ^{234}Th. Επίσης, έχουν παρατηρηθεί μεγάλες διακυμάνσεις του λόγου στην επιφάνεια από ότι σε μεγαλύτερα βάθη, λόγω των ισχυρών βιολογικών διεργασιών που συμβαίνουν εκεί. Συνεπώς, χρησιμοποιώντας το λόγο POC/PTh στον υπολογισμό της ροής του C κάτω από τη ζώνη ανάμιξης εμφανίζονται τυπικές αποκλίσεις πολύ μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες για τα επιφανειακά ύδατα[260 266]. Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα, αφού σε μεγαλύτερα βάθη, όπου οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλότερες, η ακρίβεια στον προσδιορισμό της ροής του POC θα είναι μεγαλύτερη.

8.7.3 Τοπικές διακυμάνσεις του λόγου POC/PTh

Διάφορα δεδομένα έχουν δείξει χαμηλές τιμές του λόγου POC/PTh στο ισημερινό τμήμα του Ειρηνικού Ωκεανού ή σε περιοχές ευρισκόμενες σε μεγάλο γεωγραφικό πλάτος. Αυτές οι τοπικές διαφορές είναι αξιοσημείωτες, μόνο αν συγκρίνονται αποτελέσματα, τα οποία ελήφθησαν από κάποια συγκεκριμένη μέθοδο. Παρακάτω (Εικόνα 8.4) γίνεται σύγκριση των τιμών του λόγου POC/PTh σε ορισμένες περιοχές, με τρεις διαφορετικές μεθόδους.



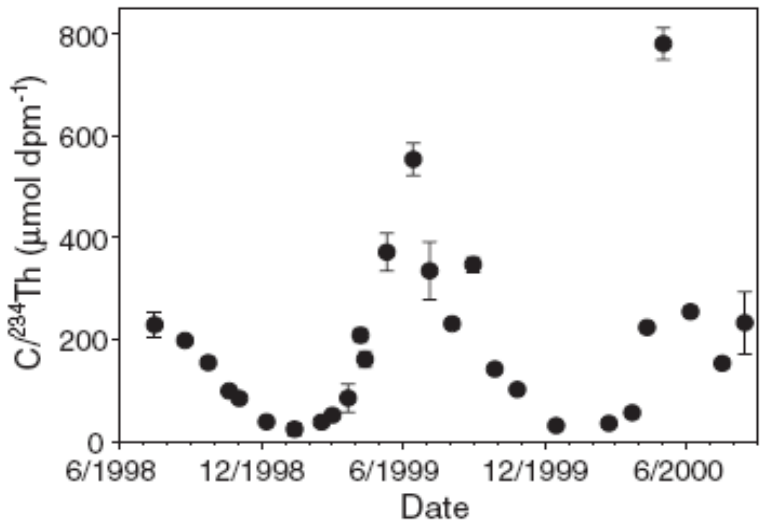
Εικόνα 8.4: Τοπικές διακυμάνσεις του λόγου POC/PTh με τη χρήση τριών διαφορετικών μεθόδων συλλογής δείγματος, για δείγματα που συλλέχθηκαν κάτω από τη ζώνη ανάμιξης (100 – 150 m)[269]

Από το σχήμα, μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι τα παραγωγικά παράκτια οικοσυστήματα, καθώς και όσα βρίσκονται σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη χαρακτηρίζονται από σωματίδια, τα οποία εμφανίζουν υψηλές και με μεγάλη διακύμανση τιμές του λόγου POC/PTh. Συνεπώς, σε περιοχές όπου κυριαρχούν μεγάλα σωματίδια (υψηλά γεωγραφικά πλάτη και παράκτιες περιοχές) εμφανίζονται υψηλές τιμές του λόγου POC/PTh, εν αντιθέσει με άλλες περιοχές, όπου κυριαρχούν σωματίδια μικρότερου μεγέθους (ολιγοτροφικές περιοχές) και ο λόγος POC/PTh είναι μικρός. Τέλος, σε περιοχές όπου επιβιώνουν μεγάλοι πληθυσμοί ζωοπλαγκτού ο λόγος εμφανίζεται υψηλότερος λόγω της μεγάλης συμβολής οργανικού υλικού από τους εν λόγω οργανισμούς[269].

8.7.4 Εποχιακές αλλαγές του λόγου POC/PTh

Εποχιακές μεταβολές της θαλάσσιας βιολογίας, των πηγών των σωματιδίων και της γεωχημείας τους θα μπορούσαν να επηρεάσουν το λόγο POC/PTh. Κι αυτό γιατί οι διεργασίες, οι οποίες ρυθμίζουν το λόγο POC/PTh μπορούν να ποικίλλουν για δεδομένου μεγέθους σωματίδια, ως αποτέλεσμα εποχιακών αλλαγών στο οικοσύστημα. Αυτό είναι σημαντικό όταν πρόκειται για την ευφωτική ζώνη, όπου βιολογικά παραγόμενα σωματίδια επικάθονται σε μεγαλύτερα, και εν συνεχεία μεταφέρονται σε βάθος. Ο λόγος, λοιπόν, μπορεί να επηρεάζεται από αλλαγές των πηγών των σωματιδίων, του ρυθμού καταβύθισης (ο οποίος δεν είναι πάντοτε ανάλογος του μεγέθους σωματιδίων), της χημείας της περιοχής, της αναδιάλυσης ποσοτήτων C, καθώς και της προσρόφησης του ^{234}Th σε βυθιζόμενα σωματίδια. Οι Waite and Hill (2006)[270] προβλέπουν ότι ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων μαζών μειώνεται σε σχέση με το χρόνο, αφού μικρότερα σωματίδια συγκεντρώνονται στα ήδη υπάρχοντα συσσωματώματα.

Ένα παράδειγμα εποχιακής διακύμανσης του λόγου έρχεται από τη Βαλτική Θάλασσα, όπου αλλαγές στις εισροές των σωματιδίων στην υδάτινη στήλη κατά τη διάρκεια του έτους, καθώς και αλλαγές της βιογεωχημείας της υδάτινης στήλης επηρεάζουν το λόγο POC/PTh κατά ένα παράγοντα 10 για σωματίδια, τα οποία συλλέγονται από την επιφάνεια (Εικόνα 8.5)[271]. Όσον αφορά σε ανοικτό ωκεανό, ένα παράδειγμα είναι εκείνο στη Hawaii, όπου ο λόγος επηρεάζεται κατά ένα παράγοντα 2 – 3 σε βάθος 150 m[268].



Εικόνα 8.5: Ο λόγος POC/PTh στα επιφανειακά ύδατα της Βαλτικής Θάλασσας[271]

8.7.5 Παραδοσιακές μέθοδοι συλλογής δειγμάτων σε σχέση με το λόγο POC/PTh

Παραπάνω, έχει δειχθεί ότι τοπικές αλλαγές, καθώς και αλλαγές του μεγέθους των σωματιδίων επηρεάζουν το λόγο POC/PTh, όπως και ότι συγκρίσεις του λόγου POC/PTh μπορούν να γίνονται μόνο όταν τα δείγματα λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο, γιατί διαφορετικά παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις[257 258]. Ποια μέθοδος αντιπροσωπεύει καλύτερα τη βυθιζόμενη σωματιδιακή οργανική ύλη είναι ένα δύσκολο ερώτημα. Παρόλα αυτά είναι χρήσιμη η σύγκριση δεδομένων, τα οποία λαμβάνονται με διαφορετικές μεθόδους, για την κατανόηση του αν αυτές οι διαφορές έχουν να κάνουν με τη γεωχημεία ή τη βιολογία της περιοχής ή με αυτή καθαυτή τη μέθοδο[272].

Βασικά, θα περίμενε κανείς ότι τα βυθιζόμενα σωματίδια θα αντιπροσωπεύονταν καλύτερα από τις ουσίες που δεσμεύονται σε παγίδες ιζημάτων. Ωστόσο, υπάρχουν έμφυτες δυσκολίες στη χρήση των παγίδων ιζημάτων στο ανώτατο στρώμα της θάλασσας, επειδή δεν επηρεάζουν μόνο την ποσότητα της ροής[273], αλλά και την ποιότητα της[271 274]. Υπάρχουν τρεις κύριες διεργασίες, οι οποίες επιδρούν στην αποδοτικότητα των παγίδων: Η ικανότητα συλλογής των βυθιζόμενων σωματιδίων, η κατακράτηση των μη βυθιζόμενων σωματιδίων και του ευκίνητου ζωοπλαγκτού και τέλος η απώλεια των δεσμευμένων σωματιδίων μετά τη συλλογή, κατά τη διάρκεια την επεξεργασίας ή της αποθήκευσης[275]. Διακυμάνσεις στο λόγο POC/PTh μπορεί να αποδίδονται στον κυμαινόμενο αριθμό των

σωματιδίων του ζωοπλαγκτού, τα οποία συλλέγονται στην παγίδα, αφού το ποσοστό των σωματιδίων μπορεί να ανυψώνεται[276] [277].

Η συλλογή δείγματος από κάποιο βάθος και η εν συνεχεία φίλτρανση του είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος συλλογής σωματιδίων. Ωστόσο, σήμερα χρησιμοποιούνται περισσότερο οι επιτόπιες αντλίες δειγματοληψίας μεγάλου όγκου, οι οποίες έχουν το πλεονέκτημα ότι γίνεται συλλογή του C και του ^{234}Th *στο ίδιο φίλτρο. Επίσης, η συλλογή μεγάλων ποσοτήτων δείγματος επιτρέπει το διαχωρισμό των σωματιδίων σε κλάσματα και συνεπώς τον υπολογισμό του λόγου POC/PTh για μεγάλα, μεσαία και μικρά βυθιζόμενα σωματίδια.*

Ο λόγος POC/PTh των δειγμάτων, τα οποία συλλέγονται με δοχεία (πχ Niskin bottles, όγκος 2 – 5 L) είναι μεγαλύτερος σε σχέση με εκείνον, που προσδιορίζεται όταν το δείγμα λαμβάνεται με επιτόπιες αντλίες ή παγίδες. Σε περιοχές που παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις POC (της τάξης των λίγων μM POC) η αυξημένη τιμή του λόγου POC/PTh μπορεί να οφείλεται στην πολύ χαμηλή πίεση κατά την φίλτρανση, στη χρήση διαφορετικών τύπων φίλτρων δέσμευσης καθώς και στην δέσμευση του DOC πάνω στο φίλτρο. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στη μικρή ποσότητα του δείγματος, που συλλέγεται σε συνδυασμό με το μικρό πορώδες των χρησιμοποιούμενων φίλτρων (0.7 – 1 μm)[278]*. Τέλος, μια άλλη εξήγηση είναι ότι σε ευτροφικές περιοχές συλλογή δείγματος σε δοχεία δίνει μεγαλύτερες τιμές του λόγου POC/PTh, εξαιτίας του ότι στα δοχεία συλλέγεται ζωοπλαγκτό και συνεπώς ο λόγος δεν αντιπροσωπεύει ακριβώς τη βυθιζόμενη ύλη, αλλά και ζωντανούς οργανισμούς*[279]*. Μια σύγκριση μεταξύ της μεθόδου συλλογής σε δοχεία Niskin και των επιτόπιων αντλιών δειγματοληψίας επιχειρείται στον Πίνακας 8.3.*

Πίνακας 8.3: Πιθανοί μηχανισμοί σχετικοί με τις διαφορές δοχείων Niskin-επιτόπιων αντλιών[279]

Κατηγορία	Δοχείο Niskin	Επιτόπια Αντλία	Αναφορά
Τύπος φίλτρου	GF/F 0.7 μm	MQ (1 μm)	280
Ανομοιομορφία νερού	Μεγάλη λόγω μικρού ογκου	Λιγότερη λόγω όγκου	281
Επιμόλυνση	Μεγάλη πιθανότητα	Μικρή πιθανότητα	280
Πίεση	Χαμηλότερη πτώση πίεσης	Υψηλότερη πτώση πίεσης	282
Προσρόφηση DOC	Υψηλότερο τυφλό, ανά όγκο, ανά περιοχή	Χαμηλότερο τυφλό, ανά όγκο, ανά περιοχή	278
Απώλειες σωματιδίων	Μεγάλες λόγω στροβιλισμού	Ελαχιστοποίηση	279

Κατηγορία	Δοχείο Niskin	Επιτόπια Αντλία	Αναφορά
Επιφανειακές παρεμποδίσεις	Κατακράτηση ζωοπλαγκτού	Μη κατακράτηση ζωοπλαγκτού	279
Ικανότητα συγκράτησης σωματιδίων	Χαμηλότερη	Υψηλότερη	279
Μεγάλα σωματίδια	Μικρή πιθανότητα συλλογής λόγω μικρού όγκου	Μεγάλη πιθανότητα συλλογής λόγω μεγάλου όγκου	279

8.8 ΕΥΤΡΟΦΙΚΕΣ – ΟΛΙΓΟΤΡΟΦΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ

Διάφορες γεωγραφικές περιοχές των ωκεανών και των θαλασσών χαρακτηρίζονται ως ευτροφικές ή ολιγοτροφικές, σύμφωνα με το ποσό των θρεπτικών συστατικών που υπάρχουν σε αυτές. Οι ευτροφικές περιοχές (πχ. περιοχές όπου επηρεάζονται έντονα από, πλούσια σε θρεπτικά συστατικά, θαλάσσια ρεύματα προερχόμενα από βαθύτερα στρώματα) περιγράφονται από υψηλά ποσοστά παραγωγής. Οι ολιγοτροφικές περιοχές, κυρίως περιοχές οι οποίες επηρεάζονται από έντονα κυκλωνικά ρεύματα, χαρακτηρίζονται από πρωτογενή παραγωγικότητα προερχόμενη σχεδόν εξολοκλήρου από αναγέννηση θρεπτικών συστατικών. Μια υπεραπλουστευμένη διάκριση των παραπάνω επιχειρείται στον Πίνακας 8.4 [249].

Πίνακας 8.4: Διάκριση των ωκεάνιων περιοχών

Ευτροφικές	Ολιγοτροφικές
Υψηλά ποσά θρεπτικών	Χαμηλά ποσά θρεπτικών
Μεγάλα κύτταρα φυτοπλαγκτού	Μικρά κύτταρα φυτοπλαγκτού
Μεγάλα ποσά ζωοπλαγκτού	Μικρά ποσά ζωοπλαγκτού
Μεγάλα και ταχέως καταβυθιζόμενα σωματίδια	Μικρά σωματίδια που δεν καταβυθίζονται
Μεγάλες ροές POC/PON προς τα ιζήματα	Μικρές ροές POC/PON προς τα ιζήματα
Μικροί χρόνοι παραμονής του ^{234}Th	Μεγάλοι χρόνοι παραμονής του ^{234}Th

8.9 ΕΠΙΠΕΔΑ ΤΙΜΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΘΑΛΑΣΣΑ

Στον Πίνακας 8.5 φαίνονται κάποιες πολύ πρόσφατες τιμές από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν το 2004 από τους Speicher et al. (2006)[232]. Από τον πίνακα μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι τιμές του σωματιδιακού ^{234}Th είναι κατά πολύ μικρότερες του διαλυτού για τα περιβάλλοντα αυτά. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν οι Muir et al. (2005)[240] για το Θερμαϊκό Κόλπο, ο οποίος ομοιάζει πολύ περισσότερο με τον υπό μελέτη Σαρωνικό Κόλπο και τον Κόλπο της Ελευσίνας.

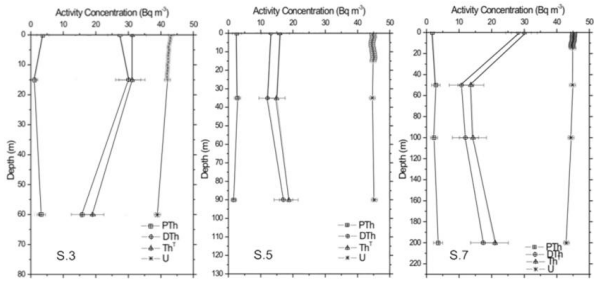
Πίνακας 8.5: Συγκεντρώσεις ^{234}Th και λόγοι ^{234}Th/^{238}U στην Τυρρηνική Θάλασσα και το Αιγαίο Πέλαγος[232]

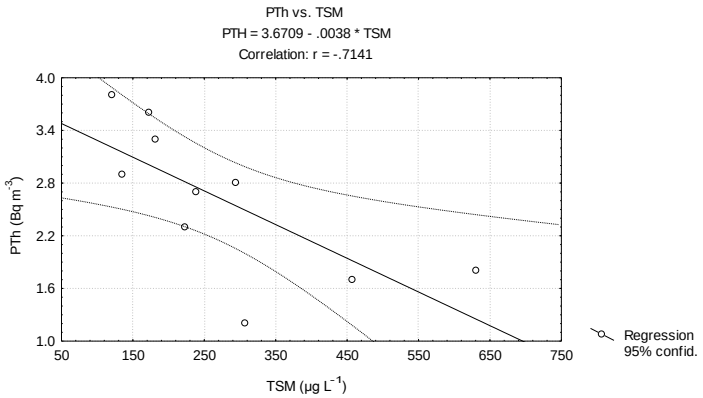
Βάθος (m)	Όγκος (L)	Αλατότητα (‰)	Διαλυτό ^{234}Th (Bq m^{-3})	Σωματιδιακό ^{234}Th (Bq m^{-3})	Συνολικό ^{234}Th (Bq m^{-3})	^{234}Th/^{238}U
Τυρρηνική Θάλασσα						
St.A1						
2.5	1196	38.01	26.3	8.5	34.8	0.80
25	807	38.04	31.0	3.2	34.2	0.78
60	552	38.12	29.0	7.7	36.7	0.84
75	959	38.12	28.0	3.3	31.3	0.72
St.18						
2.5	1416	38.15	35.8	0.2	35.8	0.82
25	346	38.23	37.3	3.8	41.2	0.94
60	697	38.37	36.0	5.0	41.0	0.93
75	1012	38.39	35.8	4.3	40.2	0.91
200	1236	38.63	39.8	1.3	41.2	0.87
St.46						
2.5	922	37.51	29.8	0.0	29.8	0.69
50	939	37.75	33.2	1.7	35.0	0.81
80	620	38.07	36.2	3.3	39.5	0.90
St.50						
3	1090	37.78	45.5	0.5	46.0	1.06
50	975	37.84	51.0	3.5	54.3	1.25

Βάθος (m)	Όγκος (L)	Αλατότητα (‰)	Διαλυτό ^{234}Th (Bq m^{-3})	Σωματιδιακό ^{234}Th (Bq m^{-3})	Συνολικό ^{234}Th (Bq m^{-3})	^{234}Th/^{238}U
75	1128	37.88	40.0	n.d.	42.0	0.97
100	1522	37.92	48.0	7.3	55.2	1.27
			St.GSD			
2.5	824	37.57	37.3	1.8	39.2	0.91
20	1013	37.49	41.7	5.7	47.2	1.10
40	938	37.91	40.0	4.0	44.0	1.01
60	622	37.93	43.8	4.5	48.3	1.11
80	942	37.97	43.0	4.2	47.2	1.08
120	905	38.18	41.8	5.8	47.7	1.09
200	1448	38.58	42.0	4.8	46.8	1.05
			Αιγαίο Πέλαγος			
50		39.09	43.5	1.8	45.3	1.01
75		39.09	39.2	1.5	40.7	0.91
100		39.09	37.0	1.5	38.5	0.86
150		39.09	36.5	4.5	41.0	0.91
300		39.09	40.0	5.5	45.5	1.01

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ





9 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9.1 ΧΕΙΜΩΝΑΣ 2007 (4, 5, 6/01/2007)

9.1.1 Φυσικοχημικές παράμετροι, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (DOC, POC) το χειμώνα 2007

Οι σταθμοί δειγματοληψίας και οι συντεταγμένες τους, τα βάθη στα οποία ελήφθησαν δείγματα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υδάτων των σταθμών (αλατότητα, θερμοκρασία, pH και πυκνότητα), μαζί με την TSM και τον DOC και POC απεικονίζονται στον Πίνακας 9.1. Για την ανάγκη μιας πιο λεπτομερούς αντίληψης της υδάτινης στήλης των σταθμών δειγματοληψίας, απεικονίζονται οι φυσικοχημικές παράμετροι (Εικόνα 9.1), η TSM και οι συγκεντρώσεις DOC και POC (Εικόνα 9.2 και Εικόνα 9.3) ως προς το βάθος.

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει, κατά τη διάρκεια του χειμώνα, η υδάτινη στήλη είναι γενικά ομοιογενής. Μικρή ανωμαλία παρατηρείται στο σταθμό S.3, εξαιτίας του ότι αυτός βρίσκεται κοντά στον αγωγό εκροής από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της Ψυτάλλειας. Από τον αγωγό εκρέουν ύδατα χαμηλής αλατότητας σε βάθος περίπου 65 m. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια απότομη μείωση της αλατότητας και της πυκνότητας και εμφάνιση πυκνοκλινούς σε βάθος 15 m περίπου, έστω κι αν η δειγματοληψία έχει πραγματοποιηθεί το χειμώνα (Εικόνα 9.1).

Η ολική αιωρούμενη ύλη (TSM) ποικίλλει από 121 – 631 μg L^{-1} ανάλογα με το βάθος (Πίνακας 9.1, Εικόνα 9.2). Οι τιμές είναι ισοδύναμες με αυτές που αναφέρονται πρόσφατα από τους Krasakopoulou and Karageorgis (2005)[283] στην ίδια περιοχή. Οι σταθμοί S.3 και S.5 μπορούν να θεωρηθούν γειτνιάζοντες με την ξηρά, ενώ ο S.7 ως σταθμός που αντιπροσωπεύει κάπως την «ανοικτή» θάλασσα. Συνεπώς, θα αναμένονταν αυξημένες συγκεντρώσεις TSM στην επιφάνεια των σταθμών S.3 και S.5, ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης επίδρασης της ξηράς. Ωστόσο, αυτό που πραγματικά φαίνεται είναι ότι ο S.7 παρουσιάζει την υψηλότερη επιφανειακή συγκέντρωση TSM (631 μg L^{-1}). Αυτό μπορεί ίσως να εξηγηθεί με βάση το γεγονός ότι ο εν λόγω σταθμός βρίσκεται 0.5 Nm από τη γραμμή κυκλοφορίας των εμπορικών και επιβατηγών πλοίων απο και προς το Λιμάνι του Πειραιά, όπως επίσης και με βάση το γεγονός ότι επικρατούσαν ακραία καιρικά φαινόμενα στην περιοχή κατά την ημέρα της δειγματοληψίας (χιονοπτώσεις – βροχοπτώσεις), γεγονότα τα οποία προσάπτουν επιπλέον εξωγενείς πηγές σωματιδίων στην περιοχή[240].

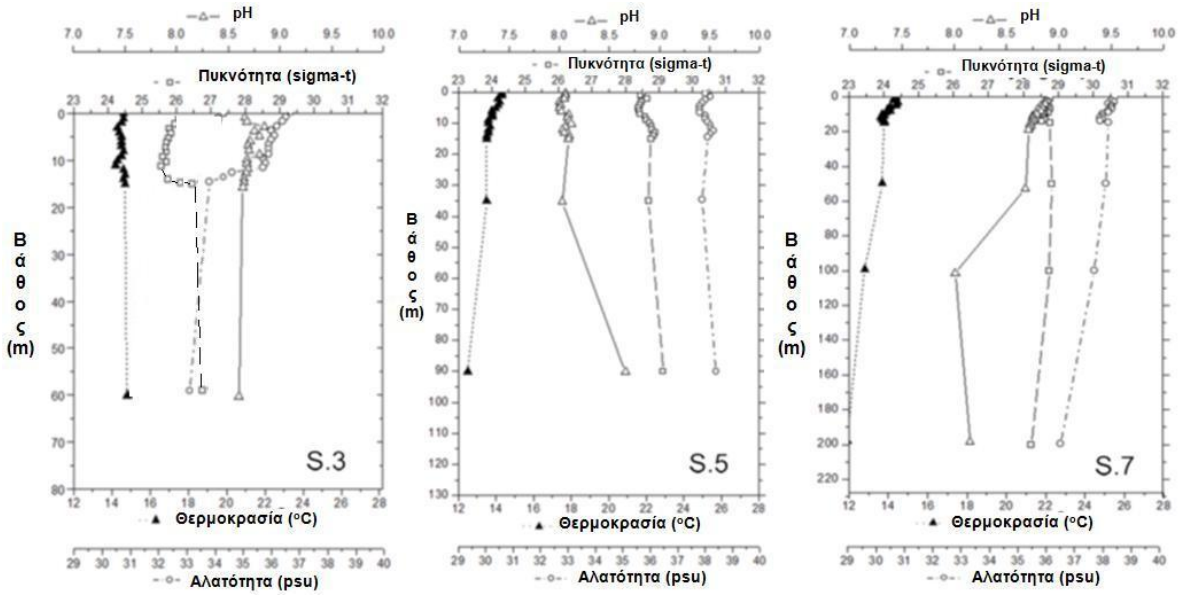
Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις της TSM στα μεγαλύτερα βάθη της υδάτινης στήλης, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στους σταθμούς S.3 και S.5. Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι ο σταθμός S.3 βρίσκεται στην εκροή του αγωγού της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων της Ψυτάλλειας, οπότε υπάρχει επιπλέον πηγή σωματιδίων από τα ύδατα που εκρέουν από τον αγωγό. Από την άλλη, ο S.5 βρίσκεται εντός του αγκυροβολείου Πειραιώς, οπότε ενδεχόμενα υπάρχει επαναιώρηση ύλης από τα ιζήματα, όπως επίσης κι από το γειτονικό σταθμό S.3. Τα απότελέσματα αυτά συμπίπτουν με αυτά που αναφέρονται κι από άλλους ερευνητές στην περιοχή για το 2005[283]. Συνεπώς, πρωτογενής πηγή σωματιδίων στην περιοχή μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι οι υποβρύχιες εκροές από τη μονάδα της Ψυτάλλειας και οι μεταφορές από τις γύρω περιοχές, που χαρακτηρίζονται από έντονες βιομηχανικές δραστηριότητες. Εκτός από τις ατμοσφαιρικές αποθέσεις σωματιδίων, ένας άλλος τρόπος μεταφοράς από τη στεριά στη θάλασσα είναι η απόπλυση της γης ιδιαίτερα μέσω μικρών κι εφήμερων ποταμών (Ιλισσός και Κηφισός – Εικόνα 7.3)

Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (DOC και POC) φαίνονται στον Πίνακας 9.1 κι απεικονίζονται στην Εικόνα 9.3. Οι συγκεντρώσεις του DOC κυμαίνονται μεταξύ 109 – 370 μmol C L^{-1}, ενώ του POC μεταξύ 1.2 – 28.6 μmol C L^{-1}, ανάλογα με το βάθος. Οι συγκεντρώσεις αυτές ειναί υψηλότερες εκείνων που έχουν παρατηρηθεί σε διάφορα σημεία της Μεσογείου. Πχ. οι Cauwet et al. (1990)[284] [285] αναφέρουν συγκεντρώσεις DOC μεταξύ 58 – 183 μmol C L^{-1} και POC μεταξύ 2.5 – 5.0 μmol C L^{-1} στις παράκτιες περιοχές του Κόλπου της Λυών και στις εκβολές του ποταμού Rhone. Από την άλλη, οι τιμές είναι συγκρίσιμες με εκείνες που αναφέρονται από τους Zeri and Krasakopoulou (2001)[286] για την ίδια περιοχή.

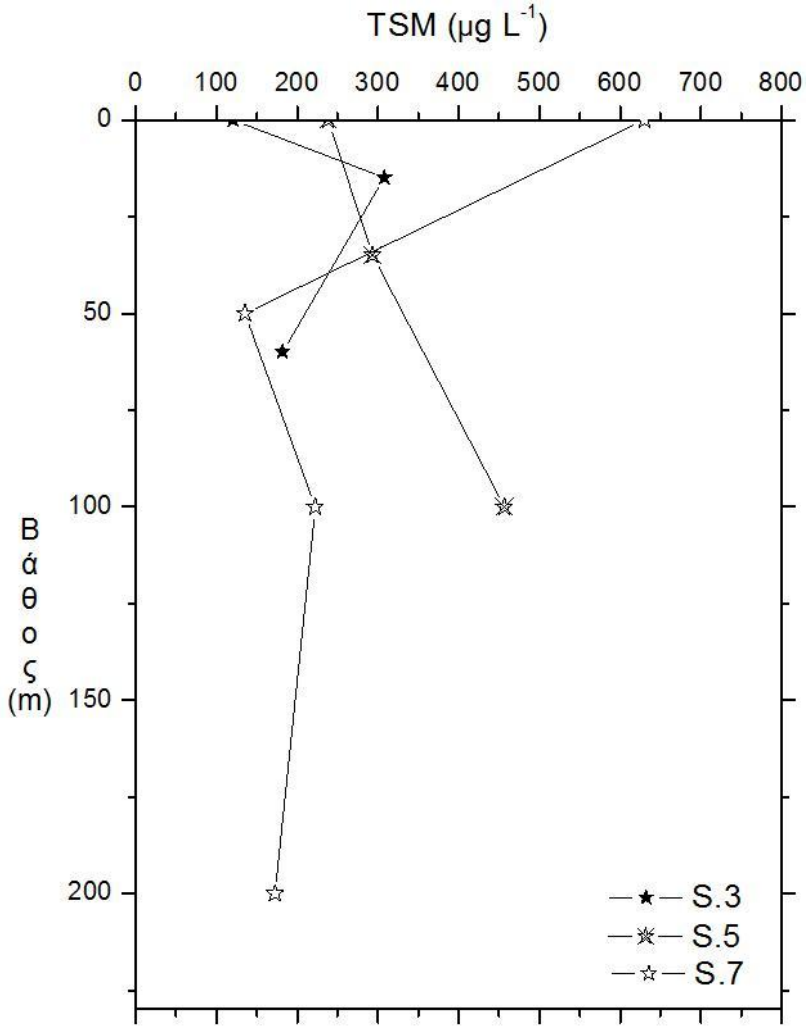
Πίνακας 9.1: Σταθμοί δειγματοληψίας, συντεταγμένες, βάθη, φυσικοχημικές ιδιότητες, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός C (DOC, POC) το χειμώνα 2007

Σταθμός	Συντεταγμένες	Βάθος (m)	Αλατότητα (psu)	Θερμοκρασία (^{O}C)	pH	Πυκνότητα (Kg m^{-3})	TSM (mg L^{-1})	DOC (mmol C L^{-1})	POC (mmol C L^{-1})
S.3	N37 55.108 E23 35.294	0	36.7	14.6	8.66	1027.37	121	126	7.0
		15	36.4	14.5	8.85	1027.17	308	272	7.4
		60	33.1	14.8	8.60	1024.64	182	230	28.6
S.5	N37 51.287 E23 33.372	0	38.1	14.3	8.06	1028.52	239	124	4.1
		35	37.9	13.5	8.03	1028.69	294	118	5.3
		90	38.4	12.5	8.66	1029.13	457	202	2.9
S.7	N37 42.232 E23 38.625	0	38.4	14.4	8.87	1028.73	631	109	3.2
		50	38.1	13.7	8.68	1028.81	136	116	3.1
		100	37.7	12.8	8.01	1028.75	223	146	2.2
		200	36.5	11.9	8.15	1028.23	173	370	1.2

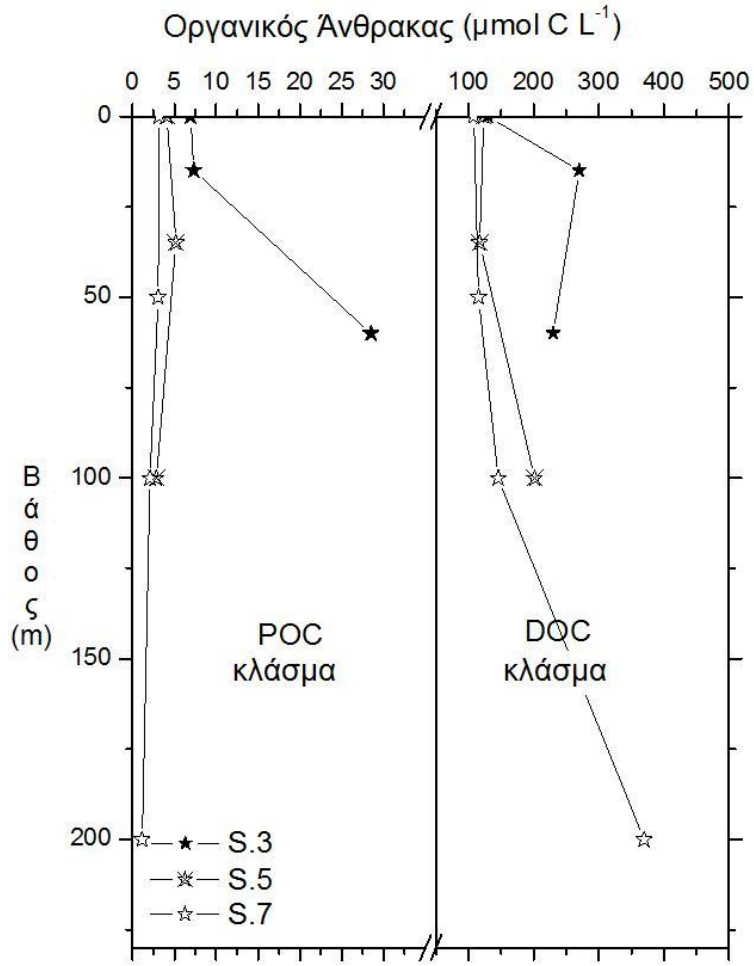
Οι αβεβαιότητες των τιμών έχουν παραληφθεί, διότι οι επί % αβεβαιότητες του πολυμέτρου YSI 53 για τη μέτρηση των παραμέτρων του ύδατος, του ζυγού ακριβείας, του αναλυτή TOC και του στοιχειακού αναλυτή είναι μικρότερες απο 1.



Εικόνα 9.1: Οι φυσικοχημικές παράμετροι της περιοχής μελέτης ως συνάρτηση του βάθους για τους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2007



Εικόνα 9.2: Η ολική αιωρούμενη ύλη συναρτήσει του βάθους για τους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2007



Εικόνα 9.3: Συγκεντρώσεις σωματιδιακού και διαλυτού οργανικού άνθρακα (POC, DOC) συναρτήσει του βάθους για τους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2007

Σχετικά με τις κατακόρυφες κατανομές των συγκεντρώσεων DOC και POC (Εικόνα 9.3), υψηλότερες συγκεντρώσεις DOC εμφανίζονται στα βαθύτερα στρώματα και των 3 σταθμών. Φαίνεται λοιπόν πως η υδάτινη στήλη των σταθμών επηρεάζεται έντονα από την εκροή των υδάτων από τη μονάδα της Ψυτάλλειας, τα οποία, αμέσως μετά, διαχέονται στο Σαρωνικό μέσω υποθαλάσσιων κυκλωνικών ρευμάτων μεταφοράς[197 202]. Οι τιμές DOC είναι γενικά αναμενόμενες, δεδομένου ότι ο Σαρωνικός Κόλπος είναι μια περιοχή, η οποία δέχεται μεγάλα φορτία αποβλήτων για πολλά χρόνια κι επίσης, οι σχετικά υψηλές τιμές θρεπτικών ευνοούν την έντονη πρωτογενή παραγωγή, μια διαδικασία η οποία ελευθερώνει επιπλέον οργανική ύλη στην περιοχή[286]. Όσον αφορά στις κατακόρυφες κατανομές του POC, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η εκροή υδάτων από την Ψυτάλλεια επηρεάζει μόνο το σταθμό S.3. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση το γεγονός ότι της εισαγωγής DOC, το οποίο λόγω απότομης αλλαγής της αλατότητας (εξαλάτωση) μετατρέπεται σε POC.

9.1.2 Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th, του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U και συντελεστές διασποράς ^{234}Th το χειμώνα 2007

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U φαίνονται στον Πίνακας 9.2. Η κατακόρυφη κατανομή του διαλυτού ^{137}Cs απεικονίζεται στην Εικόνα 9.4, ενώ το ^{234}Th και το υπολογισμένο από την αλατότητα ^{238}U στην Εικόνα 9.5. Οι συντελεστές διασποράς του ^{234}Th εξετάζονται ως δείκτες πιθανής επαναδιάλυσης ^{234}Th από τα σωματίδια ή μη αποτελεσματικής προσρόφησης του σε αυτά. Υπολογίζονται με βάση τον τύπο $K_d = A_p / [A_d \times TSM]$ [287]. Όσο υψηλότερος είναι, τόσο πιο ισχυρή είναι η συγκράτηση από τα σωματίδια.

Όσον αφορά στο διαλυτό ^{137}Cs οι συγκεντρώσεις ενεργότητας κυμαίνονται από 1.2 ± 0.1 έως 3.2 ± 0.1 Bq m^{-3} αναλόγως του βάθους. ^{137}Cs σε σωματιδιακή μορφή δεν προσδιορίστηκε (LOD = 0.011 Bq m^{-3}), όπως αυτό προσδιορίστηκε από τους Evangeliou et al. (2009)[116]. Όσον αφορά στην κατακόρυφη κατανομή του ^{137}Cs, οι συγκεντρώσεις ενεργότητας μειώνονται σε σχέση με το βάθος σε όλους τους σταθμούς, πλην του S.5 (Εικόνα 9.4). Αυτό, ενδεχόμενα οφείλεται σε πιθανή επαναδιάλυση τμήματος του ^{137}Cs, εξαιτίας της αναμόχλευσης του βυθού από τη δραστηριότητα των εμπορικών πλοίων στη περιοχή (ο S.5 βρίσκεται εντός του αγκυροβολίου Πειραιώς).

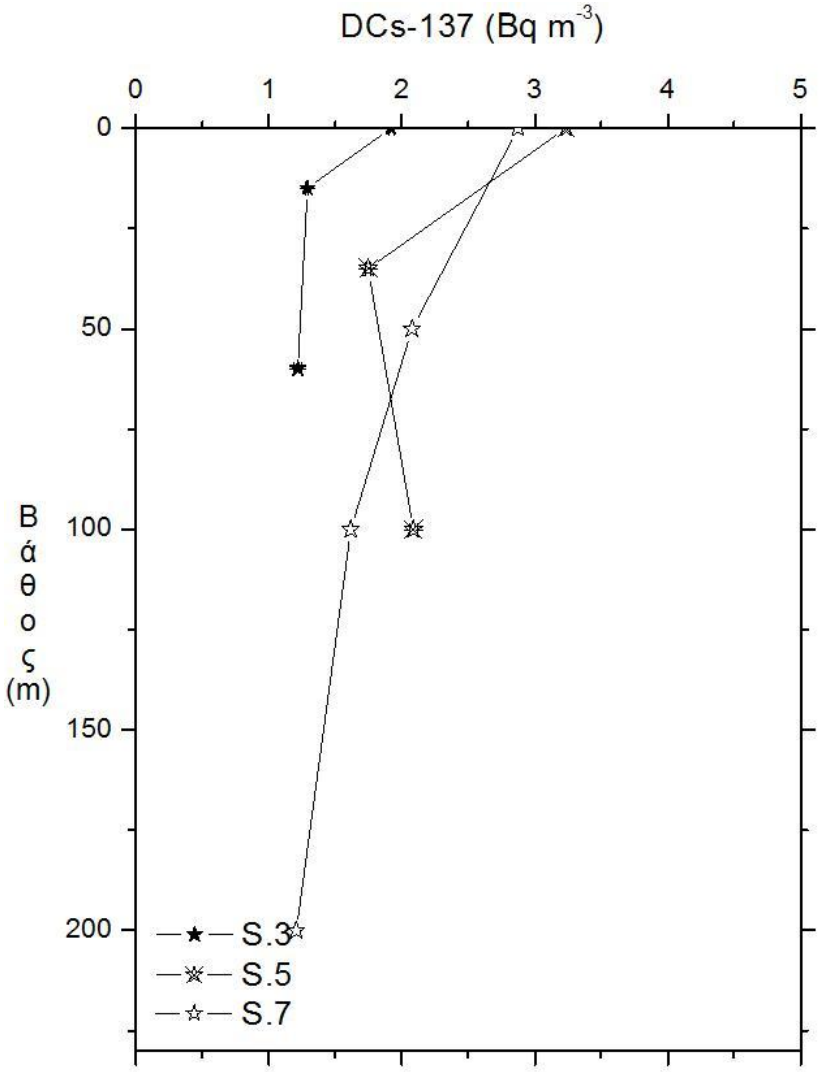
Σχετικά με το ^{234}Th, στο σταθμό S.3 το σωματιδιακό ^{234}Th δείχνει αντίθετη κατακόρυφη κατανομή από ότι το διαλυτό (Εικόνα 9.5). Το συνολικό ^{234}Th (σωματιδιακό και διαλυτό) δείχνει μεγαλύτερη απόκλιση από την ισορροπία με το ^{238}U στα βαθύτερα στρώματα, ενώ τείνει προς την ισορροπία στην επιφάνεια (0 – 15 m). Η μεγάλη απόκλιση από την ισορροπία στα μεγάλα βάθη πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το διαλυτό ^{234}Th έχει την τάση να προσροφάται έντονα σε περιοχές όπου υπάρχουν διαθέσιμα σωματίδια, στην προκειμμένη περίπτωση αιωρούμενη ύλη (βλέπε Εικόνα 9.2)[239]. Στο σταθμό S.5 οι κατανομές των μορφών του ^{234}Th, όπως και του ^{238}U παραμένουν σταθερές σε σχέση με το βάθος (Εικόνα 9.5). Η απόκλιση από την ισορροπία του ολικού ^{234}Th από το ^{238}U κυμαίνεται μεταξύ 0.3 – 0.4. Η μικρή αύξηση του διαλυτού ^{234}Th λίγο πριν τον πυθμένα μπορεί να οφείλεται σε πιθανή επαναδιάλυση ^{234}Th από τα ιζήματα (χαμηλή τιμή K_d).

Πίνακας 9.2: Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού ^{137}Cs (PCs-137 και DCs-137), ^{234}Th (PTh-234 και DTh-234), ολικού ^{234}Th (TTh-234) και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U, καθώς και συντελεστές διασποράς του ^{234}Th (K_d) το χειμώνα 2007

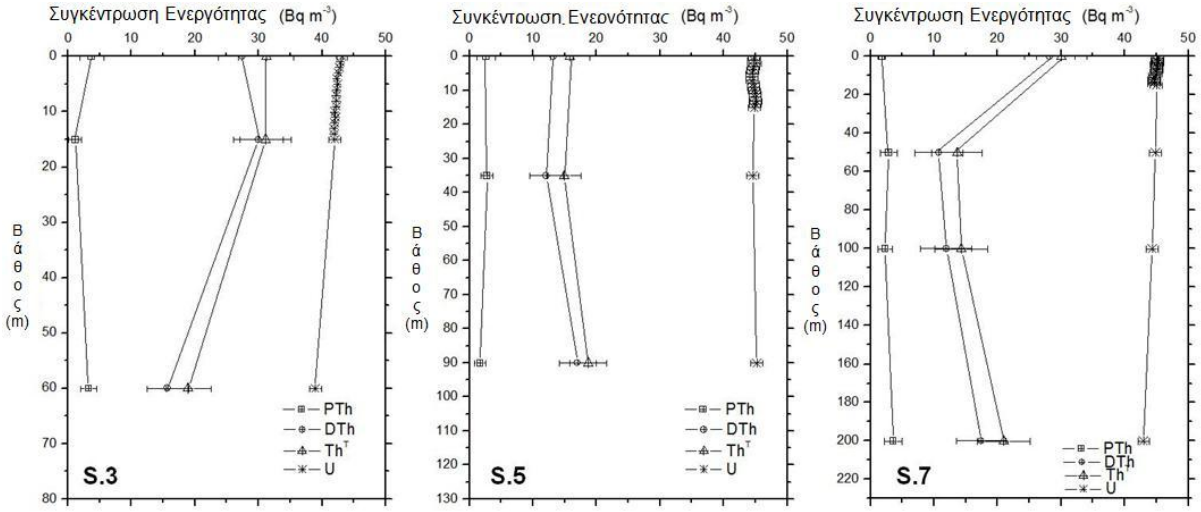
Σταθμός	Βάθος (m)	PCs-137 (Bq m^{-3})	DCs-137 (Bq m^{-3})	Αλατότητα (psu)	U-238 (Bq m^{-3})	PTh-234 (Bq m^{-3})	DTh-234 (Bq m^{-3})	TTh-234 (Bq m^{-3})	K_d (x 10^6 mL g^{-1})
S.3	0	n.d.	1.9 ± 0.1	36.7	43.2 ± 0.9	3.8 ± 1.8	27.5 ± 1.3	31.3 ± 2.3	1.13 ± 0.51
	15	n.d.	1.3 ± 0.1	36.4	42.0 ± 0.9	1.2 ± 0.6	30.0 ± 1.2	31.2 ± 1.6	0.13 ± 0.05
	60	n.d.	1.2 ± 0.1	33.1	39.0 ± 0.8	3.3 ± 1.3	15.7 ± 1.1	19.0 ± 1.7	1.14 ± 0.53
S.5	0	n.d.	3.2 ± 0.1	38.1	44.9 ± 0.9	2.7 ± 1.4	13.2 ± 1.4	15.9 ± 1.4	0.84 ± 0.38
	35	n.d.	1.8 ± 0.1	37.9	44.6 ± 0.9	2.8 ± 0.9	12.1 ± 1.4	14.9 ± 1.5	0.80 ± 0.27
	90	n.d.	2.1 ± 0.1	38.4	45.2 ± 0.9	1.7 ± 0.9	17.0 ± 1.5	18.7 ± 1.3	0.22 ± 0.11
S.7	0	n.d.	2.9 ± 0.1	38.4	45.2 ± 0.9	1.8 ± 0.4	28.2 ± 3.9	30.0 ± 3.8	0.10 ± 0.04
	50	n.d.	2.1 ± 0.1	38.1	44.9 ± 0.9	2.9 ± 1.3	10.8 ± 1.9	13.7 ± 1.8	2.00 ± 0.95
	100	n.d.	1.6 ± 0.1	37.7	44.4 ± 0.9	2.3 ± 1.1	11.9 ± 1.4	14.2 ± 1.5	0.88 ± 0.42
	200	n.d.	1.2 ± 0.1	36.5	43.0 ± 0.9	3.6 ± 1.4	17.4 ± 1.5	21.0 ± 1.3	1.19 ± 0.55

n.d. (not determined) δεν προσδιορίστηκε

Οι αβεβαιότητες έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους μεταφοράς (uncertainty propagation)



Εικόνα 9.4: Κατακόρυφη κατανομή του διαλυτού ^{137}Cs στους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2007



Εικόνα 9.5: Κατακόρυφες κατανομές σωματιδιακού (PTh), διαλυτού (DTh), ολικού (Th^T) ^{234}Th και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U στους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2007

Τέλος, στο σταθμό S.7 το σωματιδιακό ^{234}Th είναι ομοιογενές κατά μήκος της υδάτινης στήλης δείχνοντας καλή ανάμιξη των υδάτων. Από την άλλη, το διαλυτό και άρα το συνολικό ^{234}Th μειώνονται απότομα σε σχέση με το βάθος. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση το γεγονός ότι εφόσον στον εν λόγω σταθμό η ολική αιωρούμενη ύλη είναι αυξημένη στα μεγαλύτερα βάθη της υδάτινης στήλης (Εικόνα 9.2), το διαλυτό ^{234}Th πρασροφάται στα σωματίδια, τα οποία καθιζάνουν άμεσα, λόγω βαρύτητας.

9.1.3 Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (τ_p, τ_d), λόγοι POC/PTh και ροές του οργανικού άνθρακα το χειμώνα 2007

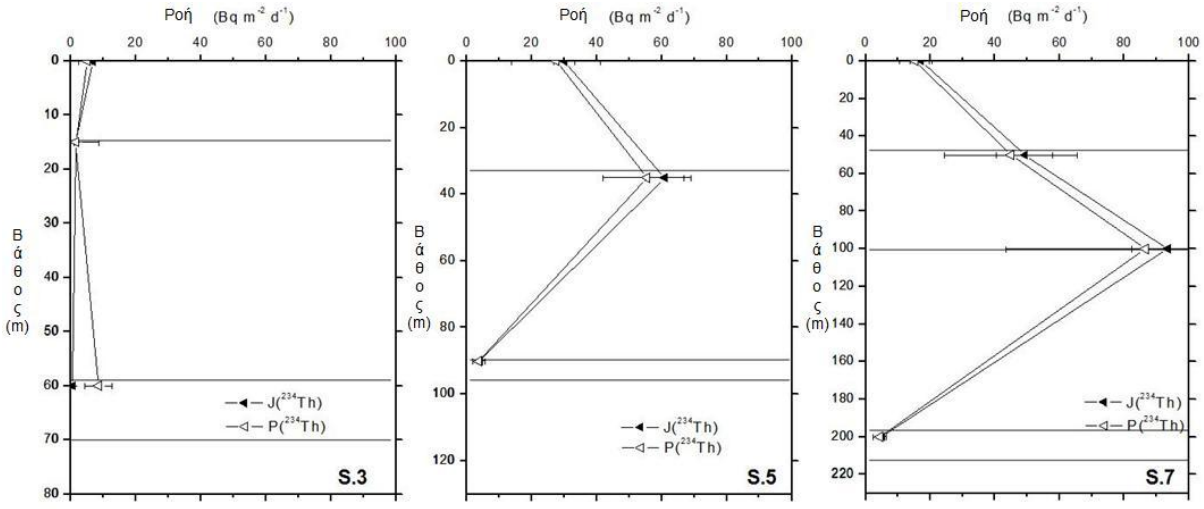
Οι υπολογισμένες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), οι ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) και σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) του, μαζί με τους λόγους POC/PTh και τις ροές του οργανικού άνθρακα φαίνονται στον Πίνακας 9.3.

Στο σταθμό S.3 οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th κυμαίνονται μεταξύ 5.2 ± 2.6 και 14.1 ± 7.1 Bq m^{-2} d^{-1} ανάλογα με την ολοκλήρωση ως προς το βάθος, ενώ ο ρυθμός προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα σωματίδια μεταξύ 0.7 ± 0.1 και 15.6 ± 1.9 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.6). Οι τιμές αυτές βρίσκονται στο χαμηλότερο φάσμα, δείχνοντας ότι η εκροή χαμηλής αλατότητας υδάτων από τη μονάδα της Ψυτάλλειας αραιώνει σημαντικά τα ύδατα της περιοχής ή/και ότι οι διεργασίες μεταφοράς θαλασσίων μαζών εξαιτίας των ρευμάτων είναι αμελητέες. Η κατάσταση φαίνεται να αλλάζει στο σταθμό S.5, όπου οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th βρίσκονται μεταξύ 3.8 ± 1.9 και 47.0 ± 13.5 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ οι αντίστοιχοι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th μεταξύ 4.1 ± 0.7 και 51.5 ± 8.6 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.6). Τέλος, στον σταθμό S.7 οι αντίστοιχες ροές και ρυθμοί προσρόφησης του ^{234}Th ποικίλλουν από 4.4 ± 2.0 έως 86.7 ± 43.1 Bq m^{-2} d^{-1} και από 5.2 ± 1.0 έως 93.5 ± 31.1 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.6). Υψηλότερες τιμές λαμβάνονται στα μεσαία στρώματα των σταθμών (50 – 100 m και 100 – 200 m) (Εικόνα 9.6). Όπως έχουν προτείνει οι Santschi et al. (1986)[288] και Jannasch et al. (1988)[289], σε περιβάλλοντα ανοικτών θαλασσών και σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων συστατικών, όπως ο εν λόγω σταθμός (S.7), το ^{234}Th μεταφέρεται από τη διαλυτή προς

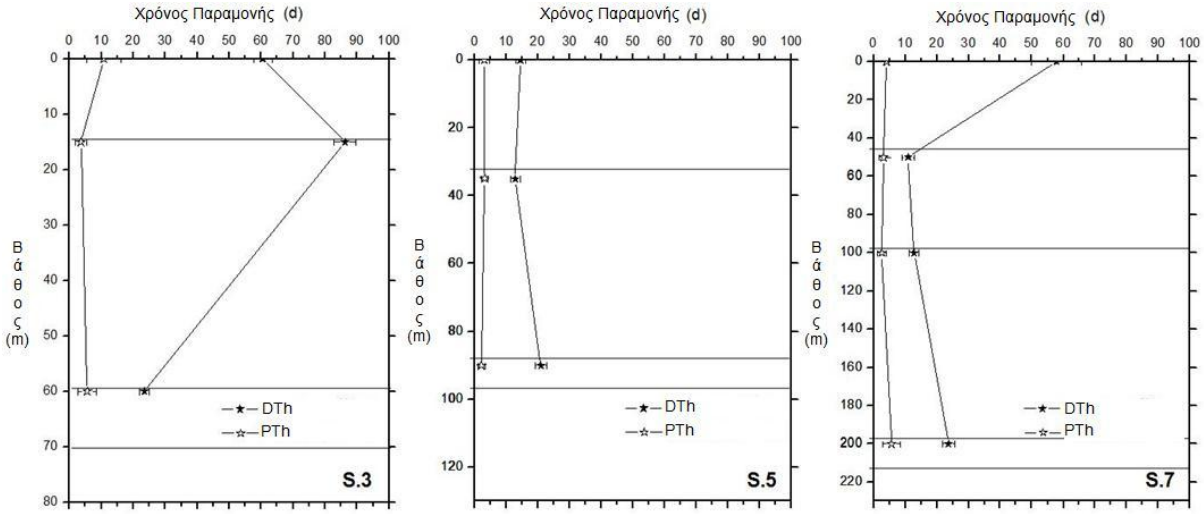
Πίνακας 9.3: Ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) και σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) του, μαζί με τους λόγους POC/PTh και τις ροές του οργανικού άνθρακα το χειμώνα 2007

Σταθμός	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	λ_d (x 10^{-3} d^{-1})	λ_p (x 10^{-3} d^{-1})	POC/PTh (mmol Bq^{-1})	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})
S.3	0-15	6.8 ± 0.3	5.2 ± 2.6	60.5 ± 2.9	10.9 ± 5.4	17 ± 1	92 ± 46	1.9 ± 0.2	9.6 ± 0.8
	15-60	15.6 ± 0.6	14.1 ± 7.1	86.2 ± 3.4	3.7 ± 1.8	12 ± 1	269 ± 135	6.3 ± 0.3	88.8 ± 6.1
	60-65	0.7 ± 0.1	8.6 ± 4.2	23.5 ± 1.6	5.7 ± 2.8	43 ± 3	176 ± 88	8.7 ± 0.4	75.1 ± 9.1
S.5	0-35	30.0 ± 3.2	27.5 ± 13.6	14.5 ± 1.5	3.2 ± 1.6	69 ± 7	315 ± 33	1.6 ± 0.1	42.8 ± 2.7
	35-90	51.5 ± 6.0	47.0 ± 13.5	12.9 ± 1.5	3.3 ± 1.1	78 ± 9	301 ± 100	1.9 ± 0.2	47.0 ± 5.5
	90-97	4.1 ± 0.4	3.8 ± 1.9	21.0 ± 1.8	2.3 ± 1.1	48 ± 4	443 ± 221	1.7 ± 0.2	6.4 ± 0.2
S.7	0-50	24.4 ± 3.4	21.8 ± 4.6	57.8 ± 8.0	4.2 ± 0.8	17 ± 2	238 ± 48	1.8 ± 0.3	38.3 ± 1.4
	50-100	49.1 ± 8.6	44.9 ± 20.5	10.9 ± 1.9	3.2 ± 1.5	91 ± 16	310 ± 155	1.1 ± 0.2	47.7 ± 1.6
	100-200	93.5 ± 11.0	86.7 ± 43.1	12.8 ± 1.5	2.7 ± 1.3	78 ± 9	369 ± 184	0.9 ± 0.1	79.3 ± 7.3
	200-220	5.2 ± 0.4	4.4 ± 2.0	23.7 ± 2.0	5.7 ± 2.7	42 ± 4	176 ± 87	0.3 ± 0.1	1.4 ± 0.1

Οι αβεβαιότητες έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους μεταφοράς (uncertainty propagation)



Εικόνα 9.6: Ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) προς τα ιζήματα και ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), ανάλογα με την ολοκλήρωση του βάθους της υδάτινης στήλης για τους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2007



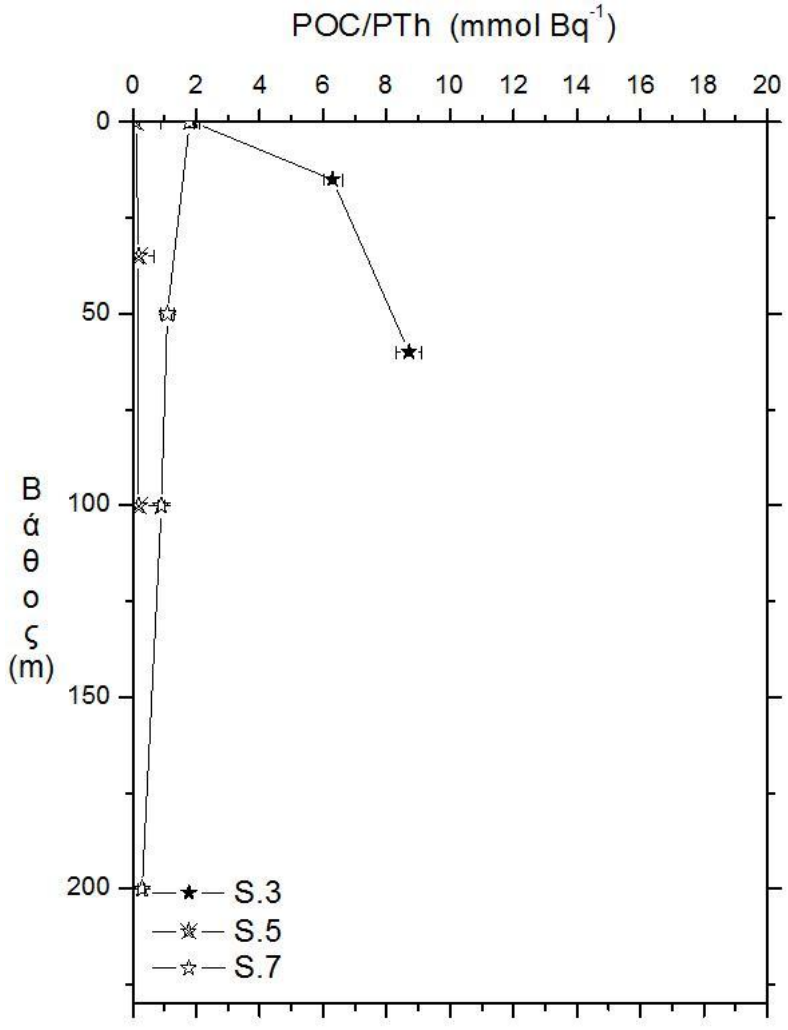
Εικόνα 9.7: Χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) και χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d,) ανάλογα με την ολοκλήρωση του βάθους της υδάτινης στήλης για τους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2007

τη σωματιδιακή φάση κι αντιστρόφως μέχρι την ισορροπία, γεγονός που εξηγεί γιατί οι ρυθμοί προσρόφησης και καταβύθισης είναι ανάλογοι.

Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th πριν καταβυθιστεί κυμαίνονται από 3.7 ± 1.8 έως 10.9 ± 5.4 d με υψηλότερη τιμή στην επιφάνεια (0 – 15 m) (Εικόνα 9.7). Στο σταθμό S.5 για το διαλυτό ^{234}Th οι αντίστοιχες τιμές βρίσκονται μεταξύ 12.9 ± 1.5 και 21.0 ± 1.8 d με την μέγιστη τιμή στο στρώμα 90 – 95 m, ένδειξη πιθανής επαναδιάλυσης ^{234}Th από τα ιζήματα (χαμηλή τιμή K_d) (Εικόνα 9.7). Για το σωματιδιακό ^{234}Th οι χρόνοι

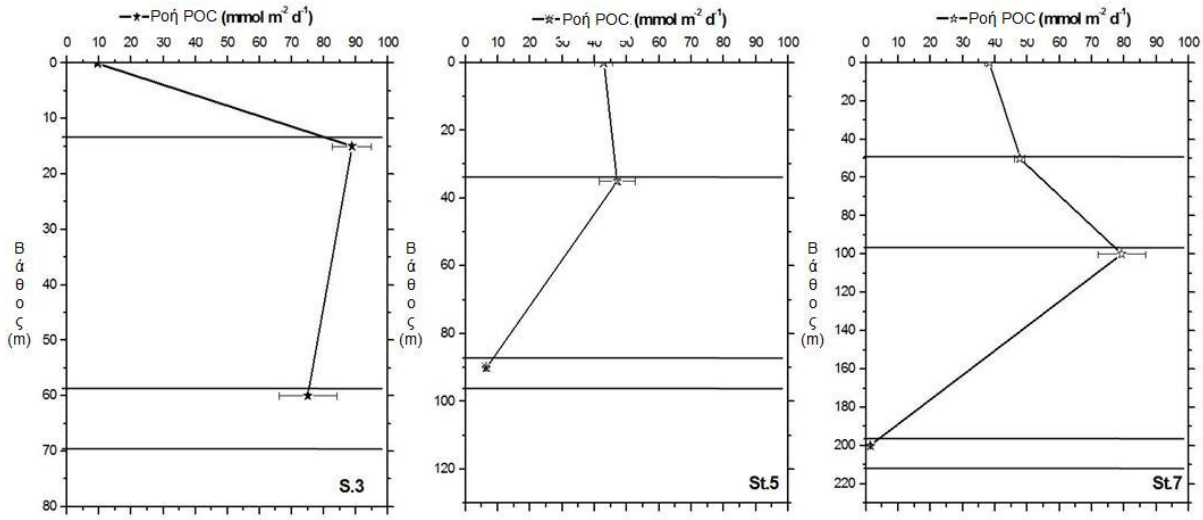
είναι μεταξύ 2.3 ± 1.1 και 3.3 ± 1.1 d. Τέλος, στο σταθμό S.7 οι χρόνοι παραμονής κυμαίνονται μεταξύ 10.9 ± 1.9 έως 57.8 ± 8.0 d για το σωματιδιακό ^{234}Th με μέγιστο στην επιφάνεια (0 – 50 m) και από 2.7 ± 1.3 έως 5.7 ± 2.7 d για το διαλυτό ^{234}Th (Εικόνα 9.7).

Στην Εικόνα 9.8 φαίνεται ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων για τους 3 σταθμούς δειγματοληψίας. Ο λόγος γενικά ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή, την εποχή του χρόνου, τις αλλαγές στην πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή, την πλαγκτονική δομή, το μέγεθος των σωματιδίων, τις διεργασίες συσσωμάτωσης και αποσυσσωμάτωσης τους[251 257 258 261 264 266 269 290]. Όπως φαίνεται, στους 2 από τους 3 σταθμούς ο λόγος μειώνεται σε σχέση με το βάθος. Αυτό είναι αναμενόμενο, διότι στα βυθιζόμενα σωματίδια υπάρχει κατά κανόνα απώλεια άνθρακα (πχ. θρυμματισμός και μερική διάλυση σωματιδίων και επαναδιάλυση άνθρακα), πράγμα που μειώνει τη συγκέντρωση του POC. Ο σταθμός S.3 αποτελεί ειδική περίπτωση, διότι η μονάδα της Ψυτάλλειας αποτελεί πηγή οργανικού άνθρακα στα βαθύτερα στρώματα, αυξάνοντας το λόγο.



Εικόνα 9.8: Ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων στους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα του 2007

Όσον αφορά στη ροή του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα από την επιφάνεια προς τον πυθμένα (Εικόνα 9.9), όπως είναι λογικό, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις λαμβάνονται στο σταθμό S.3, και μάλιστα για μικρή ολοκλήρωση βάθους. Γενικά, πάντως οι ροές του οργανικού άνθρακα στην υδάτινη στήλη των σταθμών βρίσκονται στο υψηλότερο φάσμα τιμών με βάση τη βιβλιογραφία, αν λάβει κανείς υπόψη ότι η ολοκλήρωση έγινε για μικρά διαστήματα βάθους. Πχ. οι Coppola et al. (2002)[291] αναφέρουν τιμές στη θάλασσα του Barrents μεταξύ 55 – 255 mmol m^{-2} d^{-1},για ολοκλήρωση στο διάστημα βάθους από 0 – 200 m. Οι Moran et al. (1997)[292] αναφέρουν τιμές από 0.3 έως 7.0 mmol m^{-2} d^{-1} στον Αρκτικό Ωκεανό, οι Moran et al. (2000)[293] για τη Θάλασσα Beaufort από 0.7 – 7.0 mmol m^{-2} d^{-1}, οι Rutgers van der Loeff et al. (1997)[294] από 7 – 42 mmol m^{-2} d^{-1} για μεγάλα διαστήματα βάθους. Δεδομένα από πιο κλειστές περιοχές, όπως η παρούσα, δεν βρέθηκαν στη βιβλιογραφία.

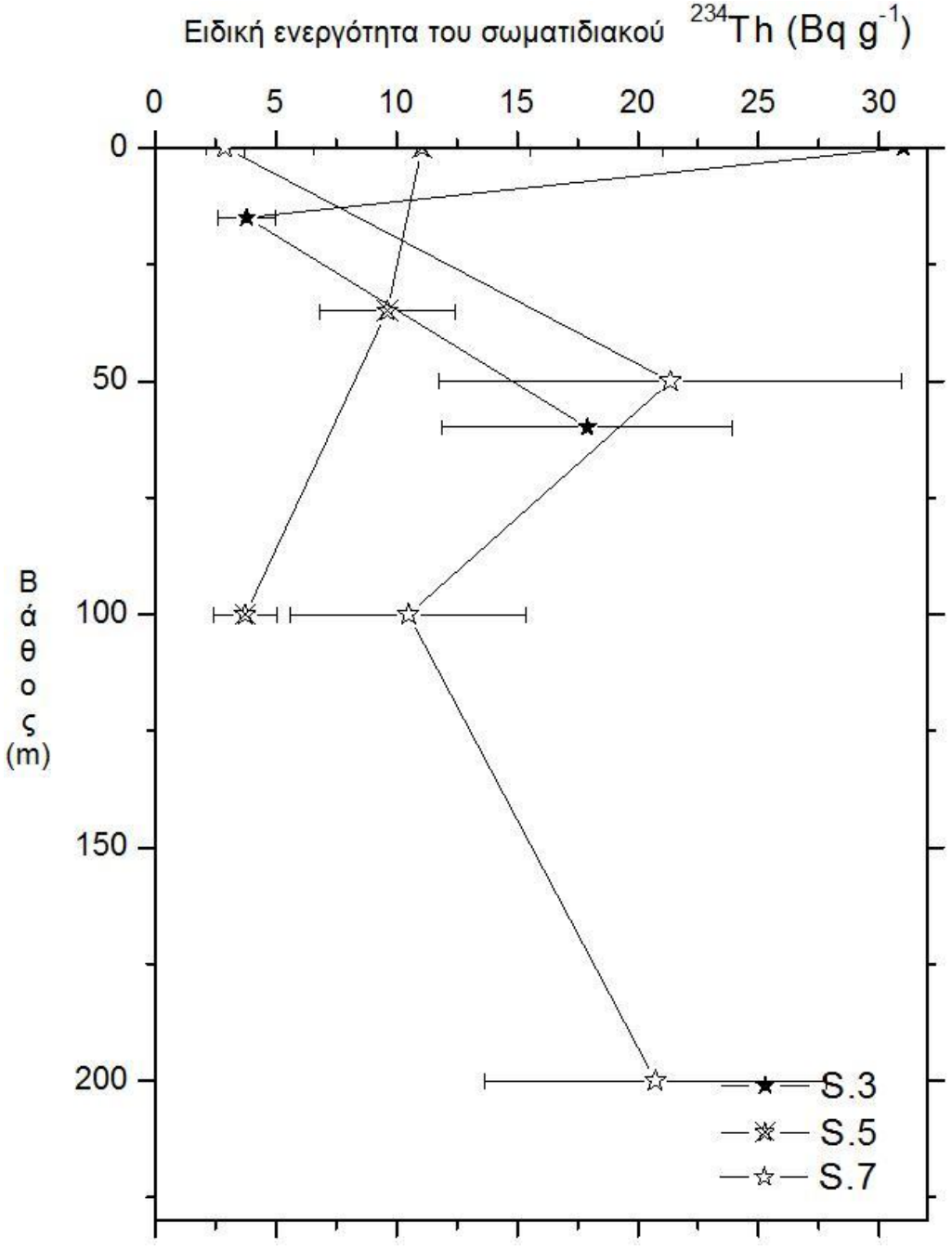


Εικόνα 9.9: Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού οργανικού άνθρακα ανάλογα με την ολοκλήρωση βάθους της υδάτινης στήλης για τους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2007

9.1.4 Συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) το χειμώνα 2007

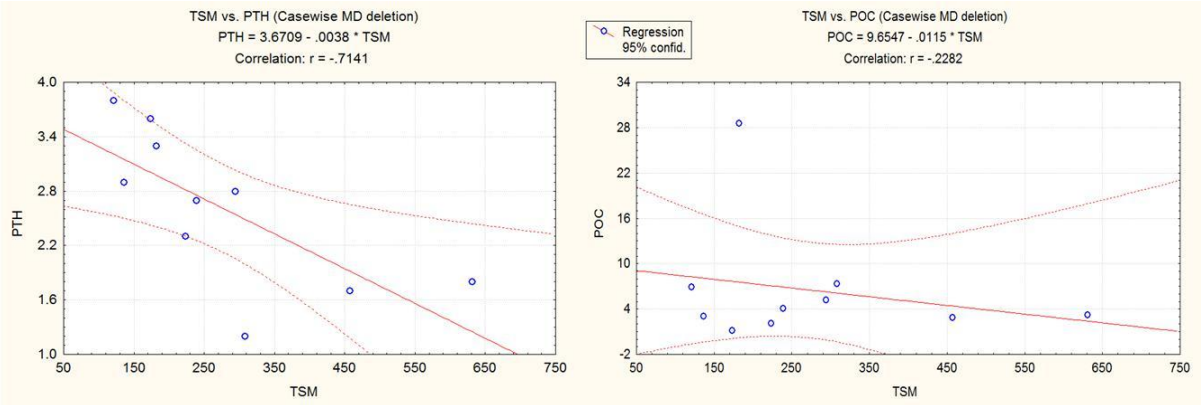
Οι κατακόρυφες κατανομές της ειδικής ενεργότητας (προκύπτει από το λόγο της συγκέντρωσης ενεργότητας προς τη συγκέντρωση της ολικής αιωρούμενης ύλης) απεικονίζονται στην Εικόνα 9.10. Οι Trimble and Baskaran (2005)[295] αναφέρουν ότι απότομη μείωση της ειδικής ενεργότητας στην υδάτινη στήλη οφείλεται σε επαναδιάλυση του σωματιδιακού ^{234}Th. Όπως λοιπόν φαίνεται, η κατανομή αποτελεί μια πρόσθετη απόδειξη ότι στον σταθμό S.5, λίγο πριν τον πυθμένα, υπάρχει επαναδιάλυση ^{234}Th από

τα σωματίδια, πιθανόν λόγω αναμόχλευσης του βυθού από τις άγκυρες των πλοίων. Η απότομη μείωση της ειδικής ενεργότητας στον σταθμό S.3 στα 15 m οφείλεται στην εκροή γλυκών υδάτων (φτωχότερων σε ^{234}Th) από τη μονάδα της Ψυτάλλειας. Έτσι, προκαλείται αραίωση σε ^{234}Th (σωματιδιακό και διαλυτό) στα βαθύτερα στρώματα, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση της ειδικής ενεργότητας σε σχέση με την επιφάνεια.



Εικόνα 9.10: Ειδική ενεργότητα συναρτήσει του βάθους για τους 3 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα του 2007

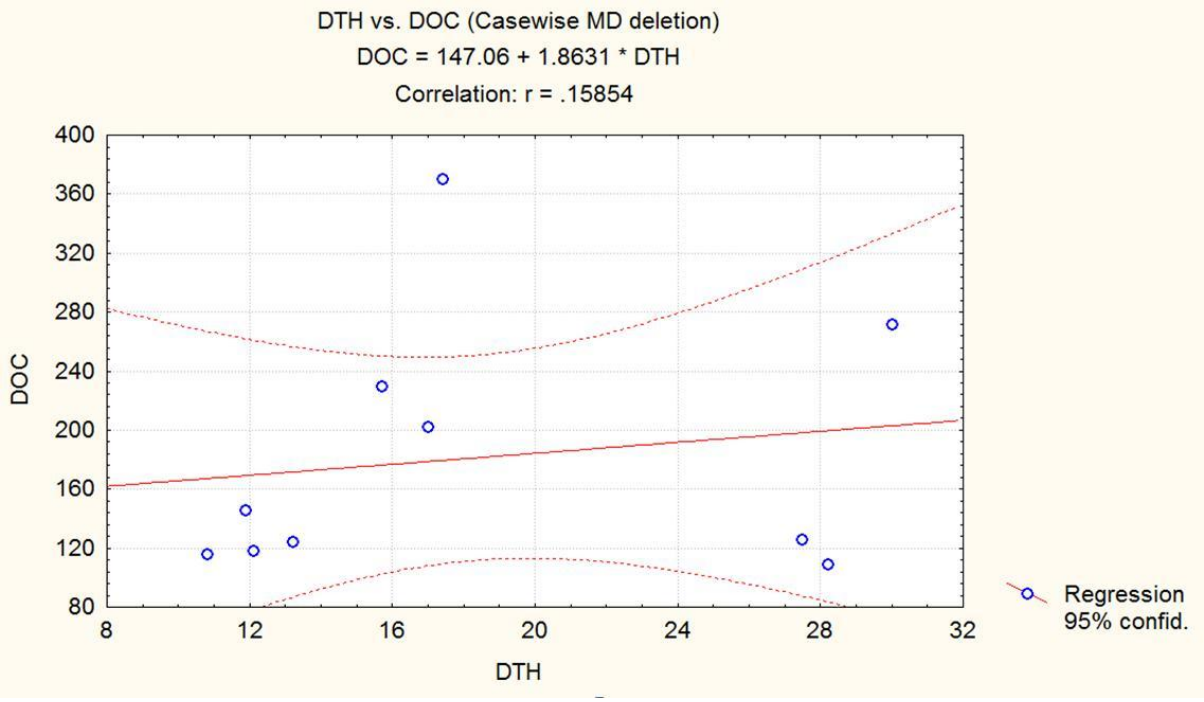
Στην Εικόνα 9.11 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων σωματιδιακού ^{234}Th και συγκεντρώσεων ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM), συγκεντρώσεων σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) και συγκεντρώσεων ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM). Η συσχέτιση μεταξύ TSM και PTh είναι υψηλή (R = - 0.7141, P < 0.001), ωστόσο, η αρνητική τιμή δείχνει ότι τα αιωρούμενα σωματίδια δεν αποτελούν το πρωταρχικό μέσω, με το οποίο το ^{234}Th μεταφέρεται από τη στήλη στα ιζήματα. Από την άλλη, η συσχέτιση μεταξύ TSM και POC είναι χαμηλή (R = - 0.23, P = 0.74), δείχνοντας ότι στο εν λόγω θαλάσσιο περιβάλλον, η συνεισφορά της Ψυτάλλειας είναι σημαντική. Αλλά κι αν αφαιρεθούν οι τιμές του σταθμού S.3 πάλι δεν υπάρχει συσχέτιση (R = - 0.31, P = 0.70), που σημαίνει ότι όλοι οι σταθμοί είναι επηρεασμένοι σε πρόσθετο φορτίο άνθρακα.



Εικόνα 9.11: Συσχέτιση συγκεντρώσεων σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) με την ολική αιωρούμενης ύλης (TSM) το χειμώνα του 2007

9.1.5 *Συσχέτιση μεταξύ διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το χειμώνα 2007*

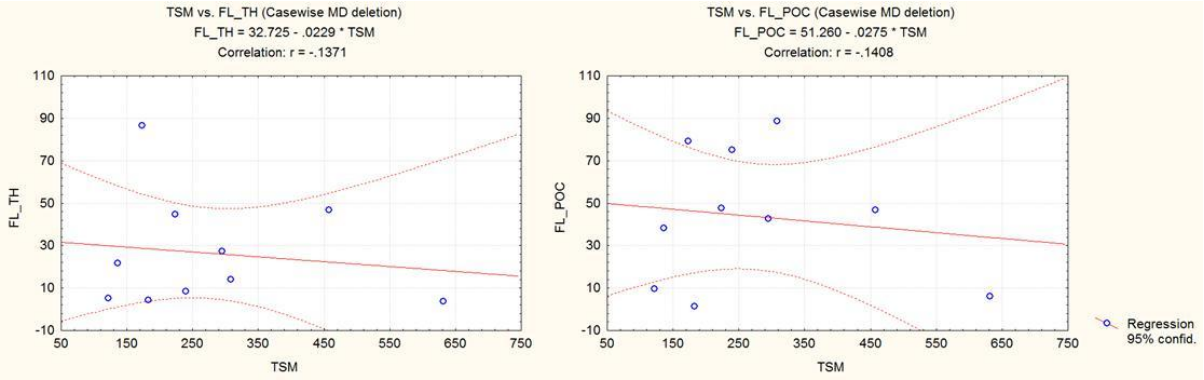
Εφόσον πάνω από 50 % του διαλυτού οργανικού άνθρακα βρίσκεται σε κολλοειδή μορφή[296], ενώ παράλληλα, σημαντικές ποσότητες ^{234}Th έχουν βρεθεί στην κολλοειδή κατάσταση[40 297 298 299], θα περίμενε κανείς να υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ διαλυτού ^{234}Th και DOC. Στην παρούσα περιοχή αυτό δε διαπιστώθηκε (Εικόνα 9.12), αφού υπάρχει ασθενής συσχέτιση (R = 0.16, P = 0.56). Ωστόσο, αν κανείς εξαιρέσει το σταθμό S.3, ο οποίος είναι ο πιο άμεσα επηρεαζόμενος από τις εκροές επεξεργασμένων λυμάτων από τη μονάδα της Ψυτάλλειας, φαίνεται να προσεγγίζεται η προβλεπόμενη καλή συσχέτιση μεταξύ DOC και DTh (R = 0.83, P = 0.62). Συνεπώς, στους σταθμούς S.5 και S.7, σε υψηλές συγκεντρώσεις DOC, περισσότερα κολλοειδή είναι διαθέσιμα για τη μεταφορά ^{234}Th σε βαθύτερα στρώματα, μέσω συσσωμάτωσης σε μεγαλύτερα σωματίδια[300].



Εικόνα 9.12: Συσχέτιση συγκεντρώσεων διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το χειμώνα 2007

9.1.6 *Συσχέτιση μεταξύ ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το χειμώνα 2007*

Στην Εικόνα 9.13 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C με σκοπό να εξαχθούν συμπεράσματα κατά πόσο οι κατανομές των σωματιδίων το χειμώνα του 2007 ακολουθεί την κατανομή της TSM. Στην παρούσα περίπτωση αυτό δε φαίνεται να συμβαίνει καθώς οι συσχετίσεις είναι πολύ χαμηλές (R = - 0.14, P = 0.71 και R = - 0.14, P = 0.70).



Εικόνα 9.13: Συσχέτιση ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το χειμώνα 2007

9.1.7 Συμπεράσματα από τη δειγματοληψία του χειμώνα 2007

- *Το θαλάσσιο περιβάλλον των σταθμών S.3, S.5 και S.7 φαίνεται να επηρεάζεται ισχυρά από την εκροή επεξεργασμένων αστικών λυμμάτων από τη μονάδα επεξεργασίας της Ψυτάλλειας. Αυτό επιβεβαιώνεται από τις αυξημένες συγκεντρώσεις TSM (121 – 631 μg L^{-1}), DOC (109 – 370 μmol C L^{-1}), POC (1.2 – 28.6 μmol C L^{-1}), αλλά και από τις τιμές αλατότητας, θερμοκρασίας και πυκνότητας των υδάτων.*
- *Το ^{137}Cs είναι αυξημένο στην επιφάνεια και μειώνεται όσο το βάθος αυξάνεται κυμαινόμενο από 1.2 ± 0.1 έως 3.2 ± 0.1 Bq m^{-3}. Σε σύγκριση με άλλες περιοχές βρίσκεται στο χαμηλότερο επίπεδο τείνοντας στις συγκεντρώσεις της προ Chernobyl εποχής. Αυτό καταδεικνύει ότι δεν υπάρχει άμεση επίδραση από τη στεριά (σημαντικές διεργασίες διάβρωσης, εκροής υδάτων) ούτε από τα ύδατα του Βορειο-ανατολικού Αιγαίου. ^{137}Cs σε σωματιδιακή μορφή δεν ανιχνεύθηκε.*
- *Υπάρχει ισχυρή απόκλιση από την ισορροπία μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U στην υδάτινη στήλη των σταθμών που υποδεικνύει ροή των σωματιδίων προς τα βαθύτερα στρώματα. Επαναδιάλυση ^{234}Th φαίνεται πιθανή στο σταθμό S.5 (μικρή αύξηση διαλυτού ^{234}Th, μείωση ειδικής ενεργότητας, μικρός K_d). Στο σταθμό S.7 μια αντίστοιχει ερμυνεία προσκρούει στο γεγονός ότι ο K_d είναι υψηλός.*
- *Οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th προς τα ιζήματα και οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα σωματίδια είναι χαμηλές στο σταθμό S.3, ενώ αυξάνονται στους υπόλοιπους σταθμούς (S.5, S.7) (μεταξύ 3.8 ± 1.9 και 86.7 ± 43.1 και 0.7 ± 0.1 και 93.5 ± 11.0 Bq m^{-2} d^{-1}, αντίστοιχα). Ως αποτέλεσμα, αντικατοπτρικές είναι οι κατανομές των χρόνων παραμονής των 2 μορφών του ^{234}Th στην υδάτινη στήλη με υψηλότερους χρόνους να υπολογίζονται στο σταθμό S.3 και λιγότερο υψηλούς στους άλλους 2 σταθμούς (S.5, S.7) (μεταξύ 2.3 ± 1.1 και 10.9 ± 5.4 για το σωματιδιακό κλάσμα και μεταξύ 10.9 ± 1.9 και 86.2 ± 3.4 d για το διαλυτό).*
- *Οι ροές του POC προς τα βαθύτερα στρώματα είναι υψηλότερες (1.4 ± 0.1 έως 88.8 ± 6.1 mmol m^{-2} L^{-1}) από αυτές που αναφέρουν άλλοι ερευνητές για διάφορες περιοχές εκτός Μεσογείου. Έτσι, η σύγκριση δεν είναι ουσιαστική αφού δεν υπάρχει αναφορά για περιβάλλον με τις ιδιαιτερότητες αυτού που εξετάζεται στη παρούσα εργασία.*
- *Η καλή συσχέτιση μεταξύ TSM και σωματιδιακού ^{234}Th, ωστόσο αρνητική, (R = - 0.71) πιστοποιεί το γεγονός ότι η μεταφορά του σωματιδιακού ^{234}Th στα βαθύτερα στρώματα δεν ελέγχεται από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων της υδάτινης στήλης. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση του POC (R = 0.23).*
- *Επαναδιάλυση ^{234}Th συμπεραίνεται στο σταθμό S.5 εξαιτίας της έντονης μείωσης της ειδικής ενεργότητας του ^{234}Th στον πυθμένα του σταθμού.*

- *Υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ DOC και διαλυτού ^{234}Th (R = 0.83) αν εξαιρεθεί ο σταθμός S.3, ο οποίος δέχεται αυξημένες συγκεντρώσεις από τη μονάδα της Ψυτάλλειας. Αυτό δείχνει ότι ο κύκλος του DOC και του διαλυτού ^{234}Th στους σταθμούς S.5 και S.7 επηρεάζεται από την διασπορά των κολλοειδών συστατικών. Συνεπώς, σε υψηλές συγκεντρώσεις DOC περισσότερα κολλοειδή είναι διαθέσιμα και μπορούν να απομακρύνουν το διαλυτό ^{234}Th σε βαθύτερα στρώματα, μέσω συσσωμάτωσης και καταβύθισης.*
- *Οι χαμηλές συσχετίσεις (R = - 0.14 και R = - 0.14) μεταξύ TSM και ροή PTh και μεταξύ TSM και ροή POC, αντίστοιχα δείχνουν ότι η δυναμική των σωματιδίων στην περιοχή την εν λόγω εποχή (χειμώνας 2007) δεν επηρεάζεται από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων.*

9.2 ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ 2008 (28, 29/07/2008 & 25, 26/08/2008)

9.2.1 Φυσικοχημικές παράμετροι, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (DOC, POC) το καλοκαίρι 2008

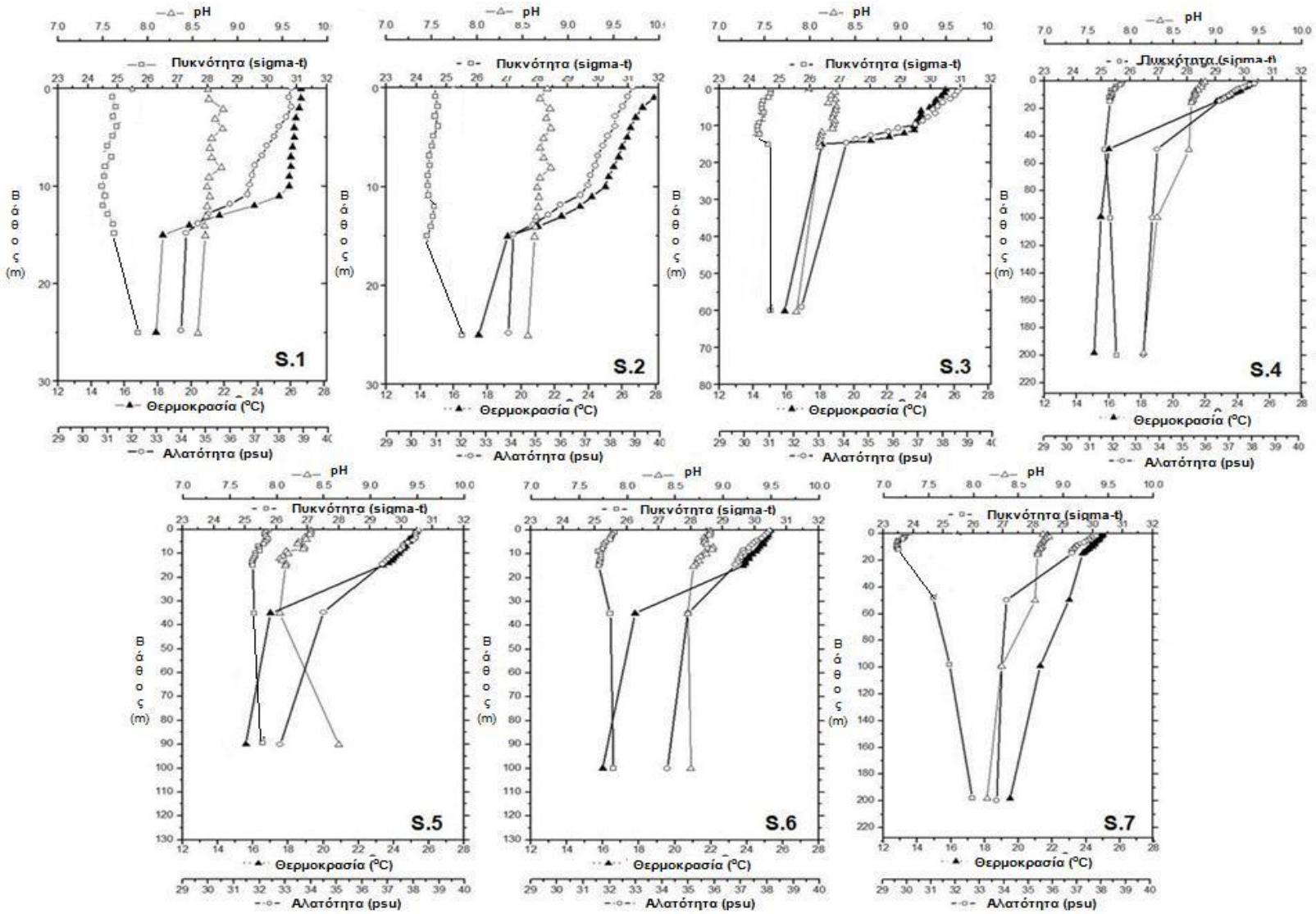
Οι σταθμοί δειγματοληψίας και οι συντεταγμένες τους, τα βάθη στα οποία ελήφθησαν δείγματα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υδάτων των σταθμών (αλατότητα, θερμοκρασία, pH και πυκνότητα), μαζί με την TSM και τον DOC και POC απεικονίζονται στον Πίνακας 9.4. Για την ανάγκη μιας πιο λεπτομερούς εξέτασης της υδάτινης στήλης των σταθμών δειγματοληψίας, απεικονίζονται οι φυσικοχημικές παράμετροι (Εικόνα 9.14), η TSM και οι συγκεντρώσεις DOC και POC (Εικόνα 9.15 και Εικόνα 9.16) συναρτήσει του βάθους.

Πίνακας 9.4: Σταθμοί δειγματοληψίας, συντεταγμένες, βάθη, φυσικοχημικές ιδιότητες, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός C (DOC, POC) το καλοκαίρι 2008

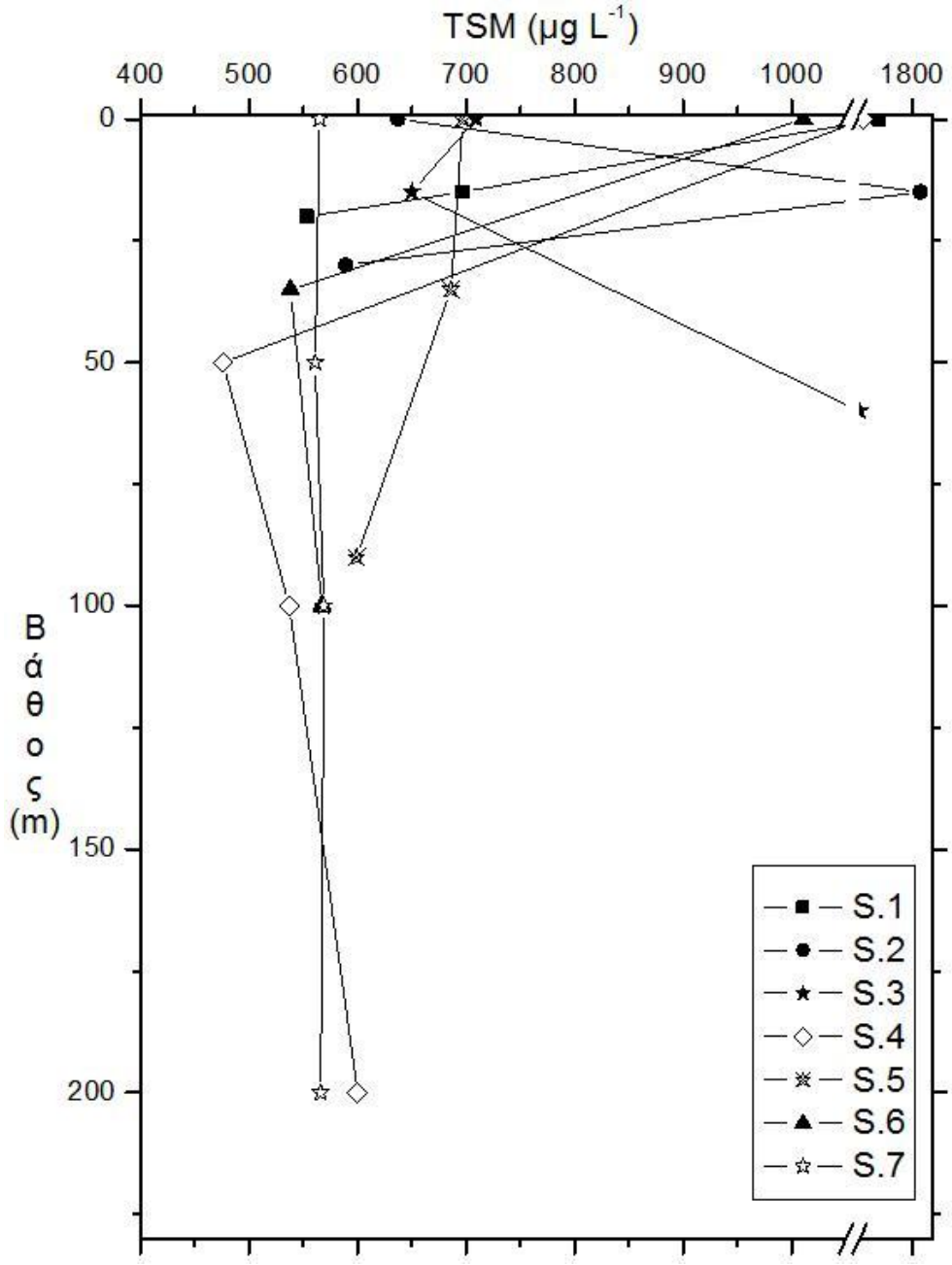
Σταθμός	Συντεταγμένες	Βάθος (m)	Αλατότητα (psu)	Θερμοκρασία (^oC)	pH	Πυκνότητα (Kg m^{-3})	TSM (μg L^{-1})	DOC (μmol C L^{-1})	POC (μmol C L^{-1})
S.1	N38 00.579 E23 32.285	0	38.5	26.6	8.67	1025.49	1464	143	20.8
		15	34.2	18.3	8.64	1024.65	696	163	21.1
		20	34.0	17.9	8.56	1024.62	553	147	13.4
S.2	N37 58.083 E23 26.100	0	38.9	28.3	8.77	1025.23	637	149	16.7
		15	34.2	18.3	8.64	1024.65	1883	175	15.2
		20	34.0	17.9	8.56	1024.62	589	154	11.4
S.3	N37 55.108 E23 35.294	0	38.7	25.5	8.27	1026.00	709	85	9.5
		15	34.1	18.1	8.11	1024.62	650	132	27.8
		60	32.3	15.9	7.85	1023.96	1271	2433	11.6
S.4	N37 53.455 E23 09.335	0	38.2	25.0	8.87	1025.76	1313	142	4.9
		50	33.9	16.0	8.68	1025.12	476	58	4.3
		100	33.7	15.5	8.31	1025.31	537	87	3.9
		200	33.3	15.1	8.15	1025.53	600	142	2.7
S.5	N37 51.287 E23 33.372	0	38.3	25.3	8.36	1025.75	697	299	5.1
		35	34.5	17.0	8.03	1025.28	686	251	4.4
		100	32.8	15.6	8.66	1024.59	599	172	3.5
S.6	N37 39.124	0	38.1	25.3	8.86	1025.59	1011	153	4.8

	E23 27.136								
Σταθμός	**Συντεταγμένες**	**Βάθος (m)**	**Αλατότητα (psu)**	**Θερμοκρασία (^oC)**	**pH**	**Πυκνότητα (Kg m^{-3})**	**TSM (μg L^{-1})**	**DOC (μmol C L^{-1})**	**POC (μmol C L^{-1})**
		35	35.0	17.8	8.63	1025.48	538	113	4.1
		100	34.2	16.0	8.66	1025.58	567	111	2.9
S.7	N37 42.232 E23 38.625	0	37.8	25.0	8.77	1025.46	565	158	4.5
		50	34.1	23.0	8.68	1023.47	561	118	3.8
		100	33.9	21.3	8.31	1024.01	569	167	3.0
		200	33.7	19.5	8.15	1024.78	566	142	1.8

Οι αβεβαιότητες των τιμών έχουν παραληφθεί, διότι οι επί % αβεβαιότητες του πολυμέτρου YSI 53 για τη μέτρηση των παραμέτρων του ύδατος, του ζυγού ακριβείας, του αναλυτή TOC και του στοιχειακού αναλυτή είναι μικρότερες απο 1.

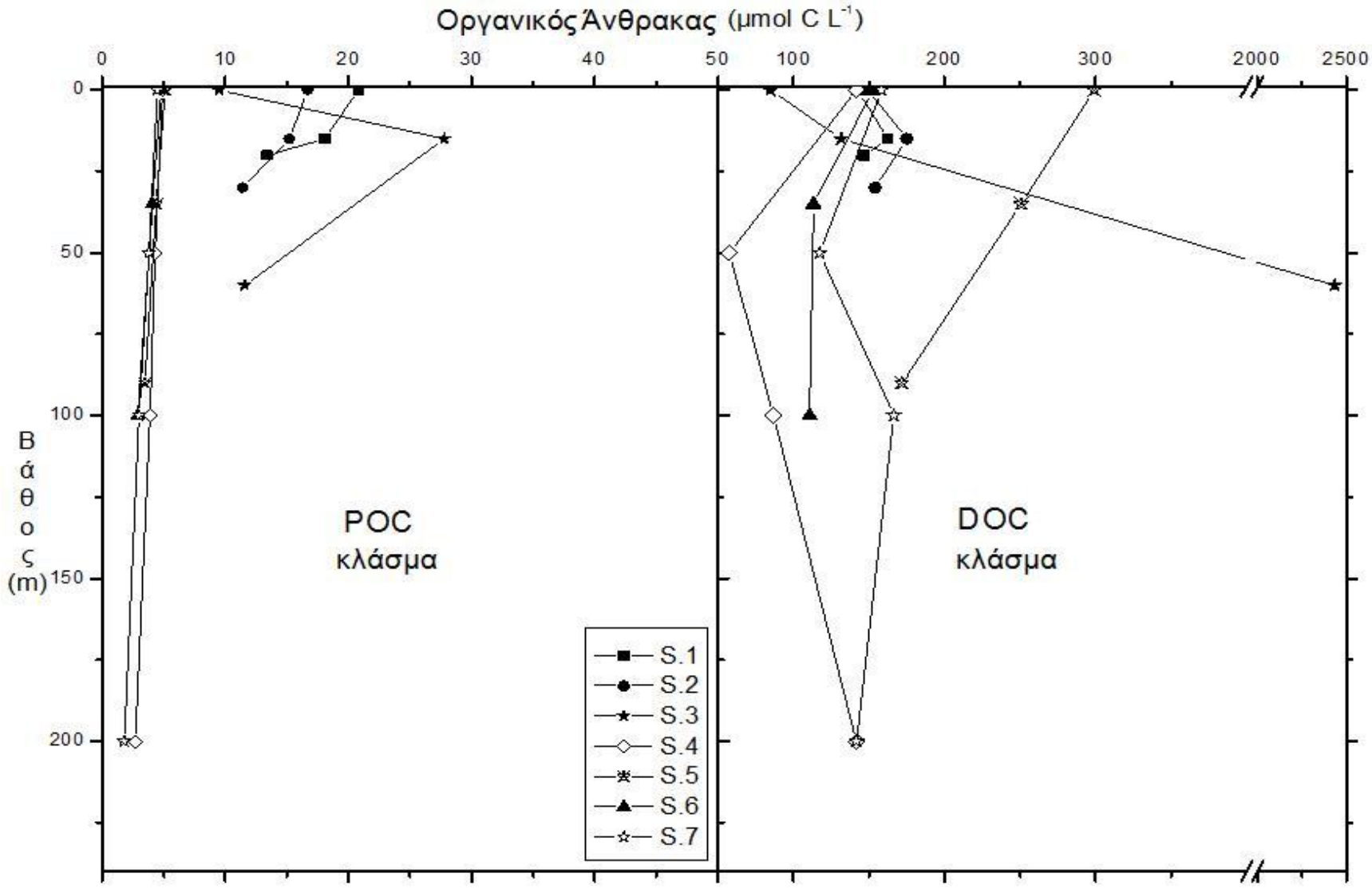


Εικόνα 9.14: Οι φυσικοχημικές παράμετροι της περιοχής μελέτης ως συνάρτηση του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι 2008



Εικόνα 9.15: Η ολική αιωρούμενη ύλη συναρτήσει του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι 2008

Από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υδάτων (Εικόνα 9.14) φαίνεται ότι υπάρχει έντονη στρωμάτωση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Συγκεκριμένα, στους σταθμούς μικρού βάθους (S.1, S.2, S.3) παρατηρείται θερμοκλινές σε βάθος περίπου 15 m, ενώ στους υπόλοιπους σταθμούς (S.4, S.5, S.6, S.7) σε βάθος περίπου 50 m. Η ίδια ακριβώς εικόνα παρέχεται και την αλατότητα των υδάτων. Αλοκλινές παρατηρείται ακριβώς στο ίδιο βάθος στους σταθμούς S.1, S.2, S.3 και S.4, S.5, S.6, S.7 (15 και 50 m, αντίστοιχα).



Εικόνα 9.16: Συγκεντρώσεις σωματιδιακού και διαλυτού οργανικού άνθρακα (POC, DOC) συναρτήσει του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι 2008

Οι τιμές της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) είναι αυξημένες στην επιφάνεια κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ως αποτέλεσμα της σταθερότητας που παρουσιάζει η στήλη λόγω στρωμάτωσης, γεγονός που επιτρέπει τη συσσώρευση σωματιδίων στην ανώτατη ζώνη (Εικόνα 9.15). Πιο συγκεκριμένα, στο σταθμό S.1 οι τιμές μειώνονται σε σχέση με το βάθος (1464 – 553 μg L^{-1}), στον S.2 κυμαίνονται μεταξύ 519 – 1883 μg L^{-1} με τη μέγιστη τιμή να εμφανίζεται στο θερμοκλινές. Στον S.3 η TSM είναι μεταξύ 650 – 1271 μg L^{-1} με τη μέγιστη τιμή να παρατηρείται σε βάθος 60 m, δηλαδή ακριβώς στην εκροή του αγωγού της Ψυτάλλειας. Στο σταθμό S.4 οι αντίστοιχες τιμές ποικίλλουν από 476 έως 1313 μg L^{-1} με υψηλότερη τιμή στην επιφάνεια, όπως ακριβώς και στον S.6 (1011 – 538 μg L^{-1}). Τέλος, στον σταθμό S.5 η TSM κυμαίνεται από 599 έως 697 μg L^{-1} με πολύ μικρή διακύμανση, όπως επίσης και στον S.7 (561 – 569 μg L^{-1}) (Πίνακας 9.4). Οι τιμές αυτές θεωρούνται πολύ υψηλές σε σχέση με εκείνες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, για άλλες περιοχές της Μεσογείου. Ωστόσο, είναι συγκρίσιμες με παρόμοιες θαλάσσιες λεκάνες, όπως ο Θερμαϊκός Κόλπος, όπου οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 100 – 1700 μg L^{-1} το καλοκαίρι[240], ή σε σχέση με παλαιότερες από την ίδια περιοχή (Σαρωνικός Κόλπος, όπου οι αντίστοιχες τιμές είναι 50 – 1410 μg L^{-1} το καλοκαίρι[283]).

Όσον αφορά στον οργανικό άνθρακα, οι τιμές για το σωματιδιακό και το διαλυτό κλάσμα δίνονται στον Πίνακας 9.4 κι απεικονίζονται στην Εικόνα 9.16. Ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (POC) στους σταθμούς S.4, S.5, S.6 και S.7 παρουσιάζει ισχυρές διακυμάνσεις σε σχέση με το βάθος και κυμαίνεται από 1.8 – 4.9 μmol C L^{-1}. Στους σταθμούς S.1 και S.2, οι οποίοι βρίσκονται στον Κόλπο της Ελευσίνας, ο POC αυξάνεται 3 – 4 φορές (11.4 – 21.1 μmol C L^{-1}). Αυτό πέπει να αποδοθεί, αφενός στην προσθήκη από τις διάφορες βιομηχανίες, οι οποίες βρίσκονται κυρίως στο βόρειο τμήμα του Κόλπου (περίπου 30 στον αριθμό) και αφετέρου στην πολύπλοκη γεωμορφολογία της περιοχής. Τέλος, οι μέγιστες τιμές POC (9.5 – 27.8 μmol C L^{-1}) εμφανίζονται, όπως είναι φυσικό στο σταθμό S.3, ο οποίος βρίσκεται κοντά στον αγωγό εκροής των υδάτων από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της Ψυτάλλειας. Όσον αφορά στο διαλυτό κλάσμα του οργανικού άνθρακα (DOC), οι τιμές είναι υψηλότερες σε σχέση με το σωματιδικό, όμως παρουσιάζουν μικρή διακύμανση στους σταθμούς S.1, S.2, S.4, S.6 και S.7 (58 – 175 μmol C L^{-1}). Στο σταθμό S.3 ο DOC βρίσκεται εντός της διακύμανσης που προαναφέρθηκε στην επιφάνεια (0 και 15 m), αλλά παρουσιάζει μια ακραία τιμή (2433 μmol C L^{-1}) στο βάθος όπου βρίσκεται ο αγωγός της Ψυτάλλειας (60 m). Τέλος, στο σταθμό S.5 (αγκυροβόλιο Πειραιώς) ο DOC είναι αυξημένος σε όλο το μήκος της υδάτινης στήλης και ποικίλλει από 172 – 299 μmol C L^{-1}.

9.2.2 *Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th, του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U και συντελεστές διασποράς ^{234}Th το καλοκαίρι 2008*

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U φαίνονται στον Πίνακας 9.5. Η κατακόρυφη κατανομή του διαλυτού ^{137}Cs απεικονίζεται στην Εικόνα 9.17, ενώ το ^{234}Th και το υπολογισμένο από την αλατότητα ^{238}U στην Εικόνα 9.18. Οι συντελεστές διασποράς του ^{234}Th εξετάζονται ως δείκτες πιθανής επαναδιάλυσης ^{234}Th από τα σωματίδια ή μη αποτελεσματικής προσρόφησης του σε αυτά. Σχετικά με την κατακόρυφη κατανομή του ^{137}Cs, καίσιο σε σωματιδιακή μορφή δεν προσδιορίστηκε

Οι τιμές του διαλυτού ^{137}Cs κυμαίνονται από 1.0 έως 4.8 Bq m^{-3}. Στους σταθμούς S.3, S.5 και S.7 οι τιμές είναι αυξημένες στην επιφάνεια και μειώνονται σε σχέση με το βάθος, στους S.1, S.2 και S.6 αυξάνονται μέχρι το θερμοκλινές και μειώνονται λίγο πριν τον πυθμένα. Αιτία αυτών των μεγίστων στην επιφάνεια και στο θερμοκλινές είναι αδιαμφισβήτητα οι υψηλές θερμοκρασίες και η έντονη εξάτμιση, που οδηγεί σε στρωμάτωση των υδάτων της περιοχής κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Τέλος, στο σταθμό S.4 η κατανομή ακολουθεί σχετικά ομοιογενή πορεία όσο το βάθος αυξάνεται με μικρές διακυμάνσεις. Οι μικρές αυξήσεις των συγκεντρώσεων ενεργότητας του ^{137}Cs λίγο πριν τον πυθμένα των σταθμών S.4 και S.7 καταδεικνύουν πιθανή επαναδιάλυση ^{137}Cs από τα ιζήματα.

Το ^{234}Th αποκλίνει από την ισορροπία με το ^{238}U στους σταθμούς S.2 και S.3, οπότε αναμένονται αυξημένες ροές (Εικόνα 9.18). Στο σταθμό S.4 η συγκέντρωση ενεργότητας του ^{234}Th ξεπερνά αυτήν του ^{238}U στην επιφάνεια και στον πυθμένα (200 m) (Εικόνα 9.18). Η υπέρβαση της συγκέντρωσης ενεργότητας του ^{234}Th έναντι του ^{238}U στην επιφάνεια πιθανόν οφείλεται σε φαινόμενα επιφανειακής μεταφοράς λόγω ρευμάτων, ενώ η υπέρβαση λίγο πριν τον πυθμένα (Εικόνα 9.18) οφείλεται σαφέστατα σε επαναιώρηση ιζημάτων. Τους μηχανισμούς αυτούς στο θαλάσσιο περιβάλλον πρώτοι προέβλεψαν οι Coale and Bruland (1985; 1987)[247 248]. Στο σταθμό S.5 η τιμή του ^{234}Th είναι χαμηλότερη από αυτή του ^{238}U στην επιφάνεια και στη μεσαία ζώνη, ενώ είναι υψηλότερη λίγο πριν τον πυθμένα (100 m). Ωστόσο, φαίνεται ότι το διαλυτό ^{234}Th υπερβαίνει ήδη το ^{238}U και άρα η υπέρβαση του συνολικού ^{234}Th δεν πρέπει να οφείλεται στα σωματίδια. Πιθανότατα συμβαίνει επαναδιάλυση ^{234}Th από τα βυθιζόμενα σωματίδια, υπόθεση που ενισχύεται από τη χαμηλή τιμή του K_d (= 0.13 ± 0.04 x 10^6 mL g^{-1}) και την

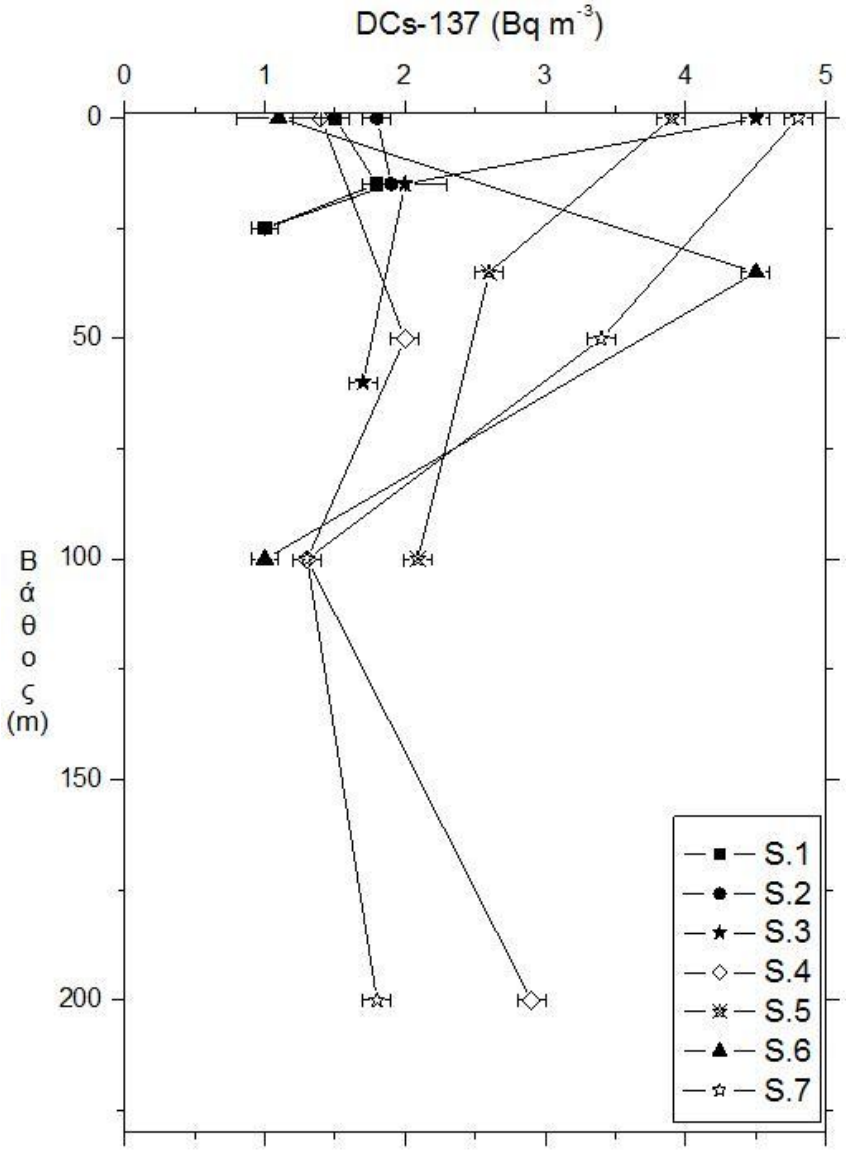
Πίνακας 9.5: Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού ^{137}Cs (PCs-137 και DCs-137), ^{234}Th (PTh-234 και DTh-234), ολικού ^{234}Th (TTh-234) και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U, καθώς και συντελεστές διασποράς του ^{234}Th (K_d) το καλοκαίρι 2008

Σταθμός	Βάθος (m)	PCs-137 (Bq m^{-3})	DCs-137 (Bq m^{-3})	Αλατότητα (psu)	U-238 (Bq m^{-3})	PTh-234 (Bq m^{-3})	DTh-234 (Bq m^{-3})	TTh-234 (Bq m^{-3})	K_d (x 10^6 mL g^{-1})
S.1	0	n.d.	1.5 ± 0.1	38.5	45.3 ± 0.9	1.9 ± 0.8	14.9 ± 4.0	16.8 ± 4.4	0.09 ± 0.04
	15	n.d.	1.8 ± 0.1	34.2	40.3 ± 0.8	1.5 ± 0.9	43.1 ± 3.7	44.6 ± 8.2	0.05 ± 0.03
	25	n.d.	1.0 ± 0.1	34.0	40.0 ± 0.8	2.5 ± 1.1	12.7 ± 3.0	15.2 ± 3.6	0.36 ± 0.17
S.2	0	n.d.	1.8 ± 0.1	38.9	45.8 ± 0.9	3.1 ± 1.0	17.6 ± 3.1	20.7 ± 5.3	0.28 ± 0.09
	15	n.d.	1.9 ± 0.1	34.2	40.2 ± 0.8	1.6 ± 1.0	17.1 ± 2.7	18.7 ± 4.6	0.05 ± 0.03
	25	n.d.	1.0 ± 0.1	34.0	39.9 ± 0.8	1.9 ± 0.8	6.0 ± 1.7	7.9 ± 1.9	0.54 ± 0.28
S.3	0	n.d.	4.5 ± 0.1	38.7	45.6 ± 0.9	4.0 ± 1.1	14.4 ± 3.7	18.4± 4.1	0.39 ± 0.10
	15	n.d.	2.0 ± 0.3	34.1	40.2 ± 0.8	1.5 ± 0.8	15.1 ± 2.9	16.6 ± 4.4	0.15 ± 0.08
	60	n.d.	1.7 ± 0.1	32.3	38.0 ± 0.8	1.5 ± 0.9	28.4 ± 2.6	29.9 ± 5.2	0.04 ± 0.02
S.4	0	n.d.	1.4 ± 0.2	38.2	45.0 ± 0.9	3.1 ± 1.0	50.7 ± 7.1	53.8 ± 7.9	0.05 ± 0.02
	50	n.d.	2.0 ± 0.1	33.9	39.9 ± 0.8	3.0 ± 0.8	22.2 ± 2.3	25.2 ± 4.8	0.28 ± 0.07
	100	n.d.	1.3 ± 0.1	33.7	39.7 ± 0.8	1.8 ± 0.7	25.7 ± 3.0	27.5 ± 6.9	0.13 ± 0.06
	200	n.d.	2.9 ± 0.1	33.3	39.2 ± 0.8	3.4 ± 0.9	51.0 ± 2.6	54.4 ± 9.8	0.11 ± 0.03
S.5	0	n.d.	3.9 ± 0.1	38.3	45.1 ± 0.9	4.5 ± 1.1	21.4 ± 2.0	25.9 ± 2.4	0.30 ± 0.07
	35	n.d.	2.6 ± 0.1	34.5	40.6 ± 0.8	8.8 ± 1.6	13.5 ± 2.9	22.3 ± 2.0	0.95 ± 0.19
	100	n.d.	2.6 ± 0.1	32.8	38.6 ± 0.8	3.2 ± 1.0	42.7 ± 2.8	45.9 ± 7.5	0.13 ± 0.04
S.6	0	n.d.	1.1 ± 0.3	38.1	44.9 ± 0.9	6.3 ± 1.3	54.5 ± 7.8	60.8 ± 8.6	0.11 ± 0.03
	35	n.d.	4.5 ± 0.1	35.0	41.2 ± 0.9	2.8 ± 0.9	26.1 ± 3.0	28.9 ± 5.2	0.20 ± 0.06
	100	n.d.	1.0 ± 0.1	34.2	40.3 ± 0.8	5.1 ± 1.1	58.7 ± 3.9	63.8 ± 6.0	0.15 ± 0.04
S.7	0	n.d.	4.8 ± 0.1	37.8	44.5 ± 0.9	7.0 ± 1.2	48.0 ± 2.1	55.0 ± 6.2	0.26 ± 0.05

Σταθμός	Βάθος (m)	PCs-137 (Bq m^{-3})	DCs-137 (Bq m^{-3})	Αλατότητα (psu)	U-238 (Bq m^{-3})	PTh-234 (Bq m^{-3})	DTh-234 (Bq m^{-3})	TTh-234 (Bq m^{-3})	K_d (x 10^6 mL g^{-1})
	50	n.d.	3.4 ± 0.1	34.1	40.2 ± 0.8	1.7 ± 0.7	27.3 ± 2.1	29.0 ± 5.9	0.11 ± 0.04
	100	n.d.	1.3 ± 0.1	33.9	39.9 ± 0.8	9.4 ± 2.2	71.6 ± 2.5	81.0 ± 8.2	0.23 ± 0.05
	200	n.d.	1.8 ± 0.1	33.7	39.7 ± 0.8	4.4 ± 1.0	23.8 ± 2.5	28.2 ± 4.4	0.33 ± 0.08

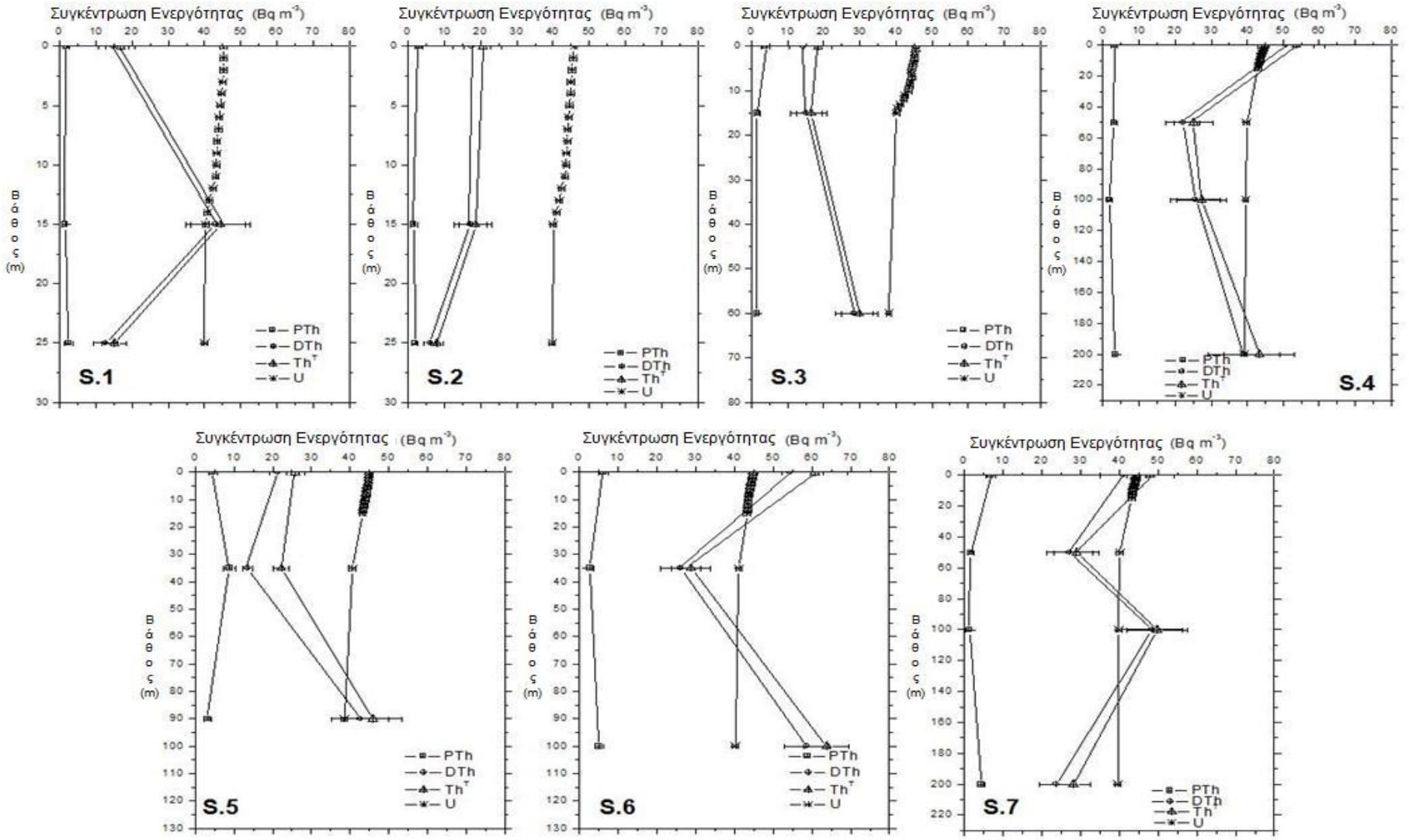
n.d. (not determined) δεν προσδιορίστηκε

Οι αβεβαιότητες έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους μεταφοράς (uncertainty propagation)



Εικόνα 9.17: Κατακόρυφη κατανομή του διαλυτού ^{137}Cs στους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι 2008

αύξηση του σωματιδιακού ^{234}Th και της TSM σε βάθος 100 m. Στο σταθμό S.6 υπάρχει υπέρβαση της ισορροπίας στην επιφάνεια και στον πυθμένα, η οποία επίσης φαίνεται να οφείλεται στο διαλυτό ^{234}Th (Εικόνα 9.18). Στον πυθμένα του σταθμού συμπεραίνεται επαναδιάλυση ^{234}Th από τα ιζήματα κι όχι από τα βυθιζόμενα σωματίδια, λόγω μείωσης του σωματιδιακού ^{234}Th. Στο σταθμό S.7 φαίνεται υπέρβαση της ισορροπίας στην επιφάνεια, η οποία οφείλεται στα σωματίδια. Όπως αναφέρουν οι Muir et al. (2005)[240], η υπέρβαση αυτή στην επιφάνεια ενδεχόμενα οφείλεται σε διάφορες διεργασίες, οι οποίες εισάγουν σωματίδια. Αυτές μπορεί να είναι αλιευτικές και άλλες εργασίες, ατμοσφαιρικές μεταφορές από τη στεριά στη θάλασσα και μεταφορές από την ατμόσφαιρα λόγω καιρικών φαινομένων. Δεδομένης της εποχής στην οποία πραγματοποιήθηκε η



Εικόνα 9.18: Κατακόρυφες κατανομές σωματιδιακού (PTh), διαλυτού (DTh), ολικού (Th^T) ^{234}Th και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U στους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι 2008

δειγματοληψία επικρατέστερα σενάρια φαίνονται να είναι η μεταφορές σωματιδίων από τη στεριά ή/και η εισαγωγή σωματιδίων από αλιευτικές εργασίες. Επίσης, παρατηρείται υπέρβαση από την ισορροπία ^{234}Th – ^{238}U σε βάθος 100 m, δηλαδή πολύ μακριά από τον πυθμένα (Εικόνα 9.18), η οποία πρέπει να οφείλεται στο διαλυτό κλάσμα του ^{234}Th. Όπως αναφέρουν οι Coppola et al. (2005)[221] η υπέρβαση αυτή οφείλεται σε φαινόμενα επαναδιάλυσης ή/και διεργασίες κατακόρυφης μεταφοράς θαλασσίων μαζών ή διάχυσης, διεργασίες οι οποίες αν και θεωρούνται αμελητέες από το μοντέλο κιβωτίου, που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, φαίνεται ότι είναι σημαντικές σε ορισμένους σταθμούς. Τέλος, το ίδιο ακριβώς φαινόμενο φαίνεται να ισχύει στο σταθμό S.1 με υπέρβαση του ^{234}Th έναντι του ^{238}U, η οποία οφείλεται στη διαλυτή μορφή του ^{234}Th. Αυτό πιθανότατα συνδέεται με την ύπαρξη θερμοκλινούς, το οποίο συμβάλλει στη συσσώρευση του ^{234}Th στο βάθος των 15 m.

9.2.3 Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (τ_p, τ_d), λόγοι POC/PTh και ροές του οργανικού άνθρακα το καλοκαίρι 2008

Οι υπολογισμένες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), οι ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) και σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) του, μαζί με τους λόγους POC/PTh και τις ροές του οργανικού άνθρακα φαίνονται στον Πίνακας 9.6.

Συγκεκριμένα, στο σταθμό S.1 οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) κυμαίνονται από αρνητικές έως 12.3 ± 4.2 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) από αρνητικές έως 13.1 ± 4.1 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.19) με υψηλότερες τιμές στην επιφάνεια (0 – 15 m). Αρνητικές τιμές λαμβάνονται διότι η συγκέντρωση ενεργότητας του ^{234}Th έχει υπερβεί αυτή του ^{238}U και άρα ποσότητα διαλυτού ή σωματιδιακού ^{234}Th από εξωτερικό παράγοντα έχει βρεθεί στην περιοχή της μέτρησης. Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) στην υδάτινη στήλη είναι από αρνητικοί έως 3.5 ± 1.0 d κοντά στον πυθμένα (25 – 30 m). Οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) κυμαίνονται επίσης από αρνητικοί έως 17.0 ± 3.4 d στην ζώνη 0 – 15 m (Εικόνα 9.20), ενώ λίγο πριν τον πυθμένα είναι επίσης στα ίδια υψηλά επίπεδα (16.1 ± 1.8 d). Οι υψηλοί χρόνοι παραμονής του ^{234}Th κοντά στον πυθμένα αποδίδουν την πολυπλοκότητα της διεπιφάνειας ύδατος – ιζήματος αφού σε αυτή, τόσο

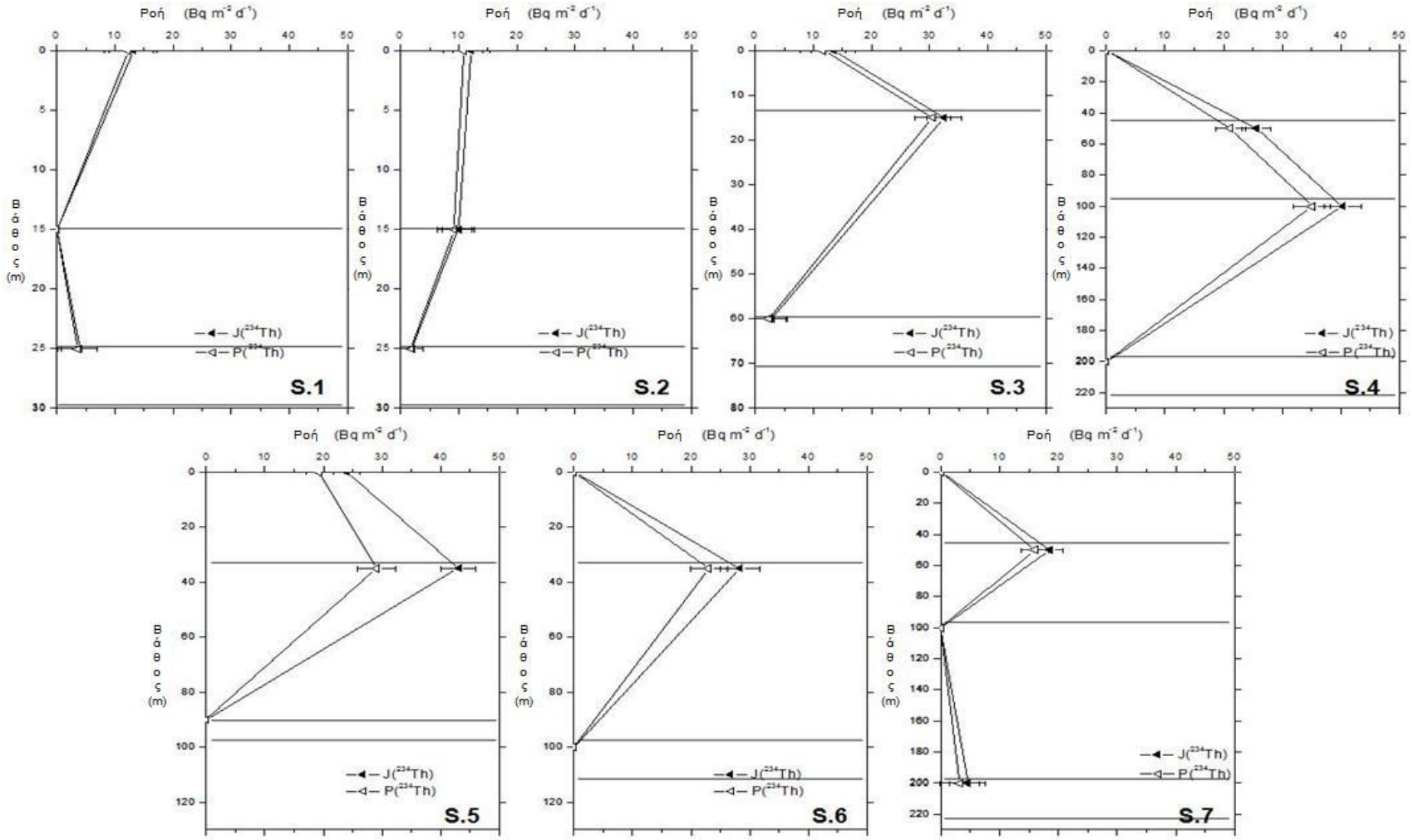
Πίνακας 9.6: Ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) και σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) του, μαζί με τους λόγους POC/PTh και τις ροές του οργανικού άνθρακα το καλοκαίρι 2008

Σταθμός	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	λ_d (x 10^{-3} d^{-1})	λ_p (x 10^{-3} d^{-1})	POC/PTh (mmol Bq^{-1})	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})
S.1	0-15	13.1 ± 4.1	12.3 ± 4.2	17.0 ± 3.4	2.3 ± 0.5	59 ± 24	432 ± 235	10.9 ± 0.4	134.7 ± 12.1
	15-25	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	12.1 ± 0.6	< 0
	25-30	3.9 ± 3.1	3.6 ± 3.3	16.1 ± 2.8	3.5 ± 1.0	62 ± 51	286 ± 189	5.4 ± 0.4	19.3 ± 3.1
S.2	0-15	12.2 ± 3.2	10.8 ± 3.4	21.7 ± 5.3	4.3 ± 0.5	46 ± 15	233 ± 105	5.4 ± 0.3	58.2 ± 5.1
	15-25	10.0 ± 2.8	9.3 ± 3.0	25.8 ± 5.3	2.6 ± 0.7	39 ± 13	386 ± 270	9.5 ± 0.6	88.4 ± 9.1
	25-30	2.0 ± 1.9	1.8 ± 1.1	6.1 ± 1.0	2.1 ± 1.2	163 ± 65	485 ± 186	6.0 ± 0.4	10.8 ± 1.1
S.3	0-15	13.5 ± 3.8	11.7 ± 3.9	16.0 ± 4.4	5.1 ± 0.4	62 ± 24	196 ± 85	2.4 ± 0.3	27.8 ± 3.1
	15-60	32.5 ± 3.0	30.5 ± 3.1	20.9 ± 5.2	2.2 ± 0.5	48 ± 10	452 ± 247	18.5 ± 0.5	565.3 ± 33.1
	60-65	2.8 ± 2.7	2.3 ± 1.9	102.4 ± 10.0	6.4 ± 1.4	10 ± 10	156 ± 96	7.7 ± 0.6	17.8 ± 2.1
S.4	0-50	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	1.6 ± 0.3	< 0
	50-100	25.5 ± 2.4	21.2 ± 2.5	43.5 ± 6.1	7.1 ± 0.3	23 ± 3	141 ± 41	1.4 ± 0.3	30.4 ± 3.2
	100-200	40.3 ± 3.1	35.1 ± 3.2	63.8 ± 6.1	5.1 ± 0.4	16 ± 2	195 ± 78	2.2 ± 0.4	76.1 ± 8.2
	200-220	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.8 ± 0.3	< 0
S.5	0-35	23.9 ± 2.2	19.4 ± 2.4	31.4 ± 4.1	8.1 ± 0.3	32 ± 4	123 ± 34	1.1 ± 0.2	22.0 ± 1.2
	35-90	43.0 ± 3.0	29.0 ± 3.3	17.3 ± 3.2	16.7 ± 0.2	58 ± 13	60 ± 12	0.5 ± 0.2	14.5 ± 1.3
	90-97	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	1.1 ± 0.3	< 0
S.6	0-35	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.8 ±	< 0
	35-100	28.3 ± 3.2	23.0 ± 3.3	60.0 ± 6.2	7.9 ± 0.4	17 ± 3	127 ± 45	1.5 ± 0.3	33.7 ± 3.2

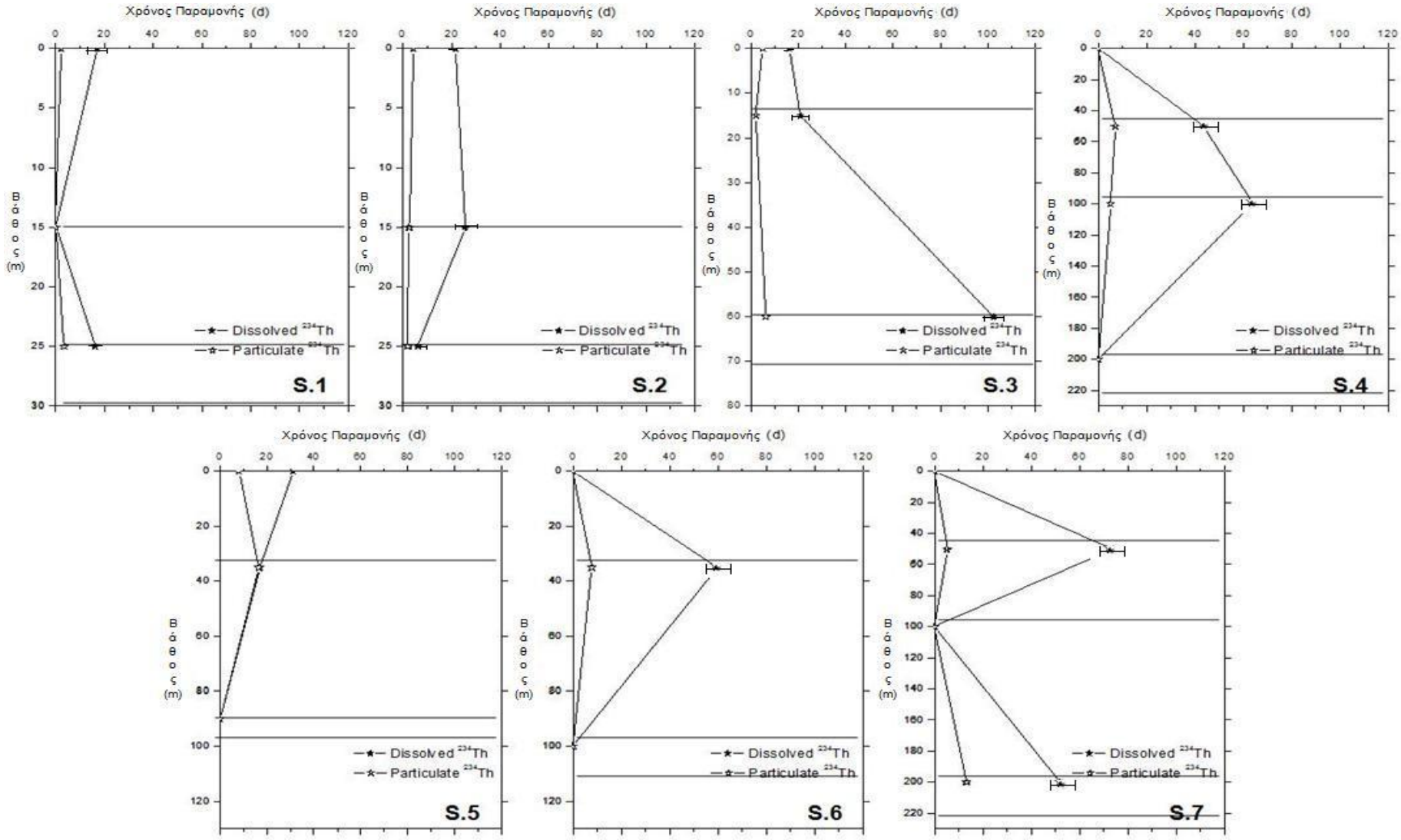
Σταθμός	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	λ_d (x 10^{-3} d^{-1})	λ_p (x 10^{-3} d^{-1})	POC/PTh (mmol Bq^{-1})	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})
	100-105	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.6 ± 0.2	< 0
S.7	0-50	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.6 ± 0.2	< 0
	50-100	18.5 ± 2.3	16.1± 2.4	73.8 ± 8.1	5.3 ± 0.4	14 ± 2	189 ± 83	2.2 ± 0.4	36.2 ± 4.2
	100-200	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.3 ± 0.2	< 0
	200-220	4.6 ± 2.7	3.3 ± 2.8	52.0 ± 6.6	13.3 ± 0.9	19 ± 11	75 ± 47	0.4 ± 0.2	1.4 ± 0.6

Οι αβεβαιότητες έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους μεταφοράς (uncertainty propagation)

Οι ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), οι ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), οι χρόνοι παραμονής σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), οι χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d), οι σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) και οι ροές του οργανικού άνθρακα είναι < 0 στα βάθη όπου παρατηρείται υπέρβαση της ισορροπίας μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U



Εικόνα 9.19: Ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) προς τα ιζήματα και ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), ανάλογα με την ολοκλήρωση του βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι 2008



Εικόνα 9.20: Χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) και χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια ($\tau_{d,}$) ανάλογα με την ολοκλήρωση του βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι 2008

τα σωματίδια, όσο και τα διαλυτά συστατικά εγκλωβίζονται για αρκετό διάστημα, πριν καταλήξουν στα ιζήματα.

Στο σταθμό S.2 οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) κυμαίνονται από 1.8 ± 2.1 έως 10.8 ± 3.4 Bq m^{-2} d^{-1} με τις τιμές να μειώνονται σε σχέση με το βάθος, ενώ οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) από 2.0 ± 1.9 έως 12.2 ± 3.2 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.19). Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) στην υδάτινη στήλη ποικίλλουν μεταξύ 2.1 ± 1.2 και 4.3 ± 0.5 d, ενώ οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) μεταξύ 6.1 ± 1.0 και 25.8 ± 5.3 d. Το σωματιδιακό ^{234}Th παραμένει για μεγαλύτερο χρόνο στην επιφάνεια (0 – 15 m), ενώ το διαλυτό ^{234}Th στο στρώμα από 15 – 25 m πριν προσροφηθεί στα διαθέσιμα σωματίδια (Εικόνα 9.20).

Στο σταθμό S.3 οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) βρίσκονται μεταξύ 2.3 ± 2.9 και 30.5 ± 3.1 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) στα σωματίδια μεταξύ 2.8 ± 2.7 και 32.5 ± 3.0 Bq m^{-2} d^{-1} με μέγιστα να παρατηρούνται στο μεσαίο στρώμα (15 – 25 m) (Εικόνα 9.19). Γενικά, υψηλότερες τιμές ροών και ρυθμών προσρόφησης υπολογίζονται στην επιφάνεια, αφού εκεί, ως επί το πλείστον, είναι συγκεντρωμένα τα σωματίδια. Δεδομένου ότι οι σταθμοί S.1, S.2 και S.3 είναι χαμηλού βάθους, μπορεί να θεωρηθούν αναμενόμενες οι μεγάλες ροές σε βάθη έως 25 m. Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) στην υδάτινη στήλη βρίσκονται μεταξύ των τιμών 2.2 ± 0.5 και 6.4 ± 1.4 d και του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) μεταξύ 16.0 ± 4.4 και 102.4 ± 10.0 d με μέγιστα στον πυθμένα (25 – 30 m) (Εικόνα 9.20). Η ασυνήθιστα υψηλή τιμή του τ_d (102.4 ± 1.0 d) λίγο πριν τον πυθμένα πιθανότατα οφείλεται στην εκροή χαμηλής αλατότητας υδάτων από την Ψυτάλλεια με τις φυσικοχημικές διαφοροποιήσεις που αυτή προκαλεί στην περιοχή.

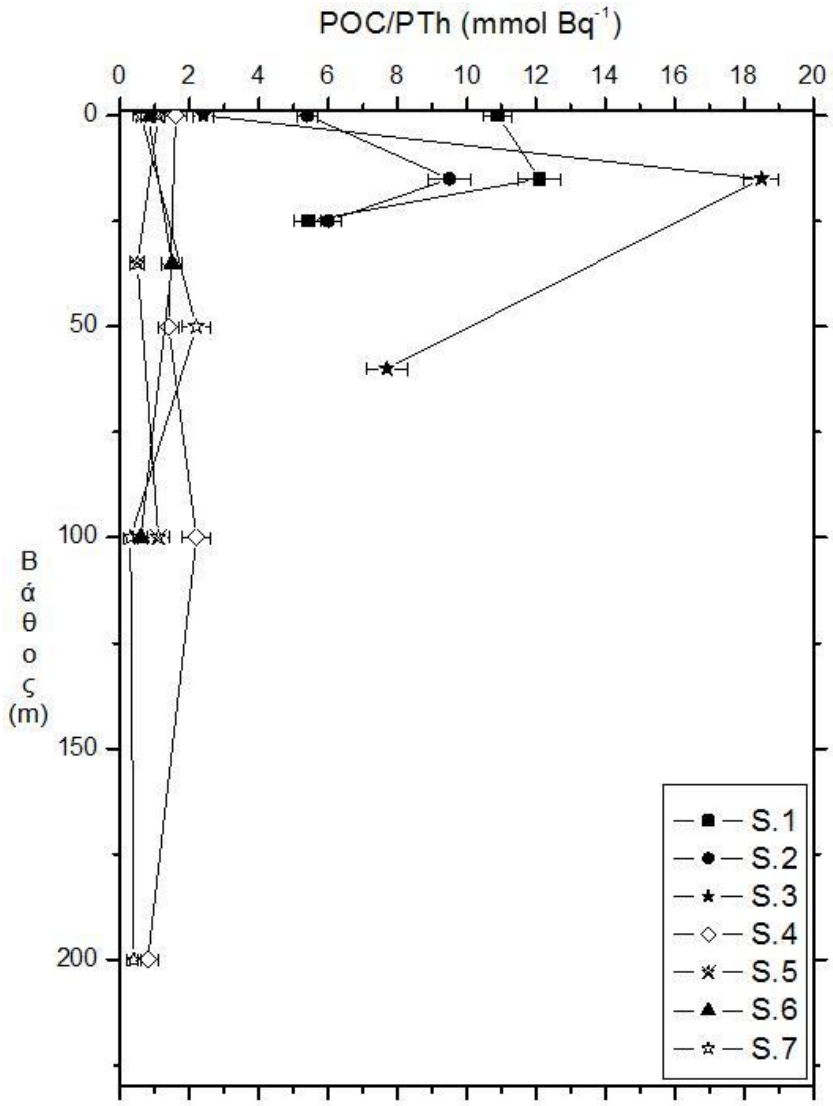
Στο σταθμό S.4 οι τιμές P_{Th} ποικίλλουν από αρνητικές στην επιφάνεια (0 – 50 m) και στον πυθμένα (100 – 200 m) (λόγω μεταφοράς από τη στεριά ή/και αλιευτικών εργασιών ή/και καιρικών φαινομένων και επαναιώρησης σωματιδίων, αντίστοιχα) έως 29.0 ± 3.3 Bq m^{-2} d^{-1} στη ζώνη μεταξύ 100 – 200 m. Οι τιμές J_{Th} κυμαίνονται για τους ίδιους λόγους από αρνητικές έως 40.3 ± 3.1 Bq m^{-2} d^{-1} εμφανίζοντας μέγιστα και ελάχιστα στα ίδια βάθη (Εικόνα 9.19). Για τους ίδιους λόγους, οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) στην υδάτινη στήλη είναι από αρνητικοί έως 7.1 ± 0.3 d στο στρώμα ελάχιστης θετικής ροής (50 – 100 m), ενώ οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th (τ_d) από αρνητικοί έως 63.8 ± 6.1 d στη ζώνη μεταξύ 100 – 200 m (Εικόνα 9.20).

Στον S.5 οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) κυμαίνονται από αρνητικές σε βάθη 90 – 97 m, λόγω επαναδιάλυσης ^{234}Th από τα ιζήματα, έως 29.0 ± 3.3 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) από αρνητικές έως 43.0 ± 3.0 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.19). Αντιστοίχως, οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και του διαλυτού ^{234}Th (τ_p, τ_d) διαφοροποιούνται από αρνητικοί έως 16.7 ± 0.2 d και από αρνητικοί έως 31.4 ± 4.1 d, αντίστοιχα (Εικόνα 9.20).

Ομοίως, στο σταθμό S.6 οι τιμές P_{Th} και J_{Th} είναι αρνητικές στην επιφανειακή (0 – 35 m) και στον πυθμένα (100 – 105 m), για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, και 23.0 ± 3.3 Bq m^{-2} d^{-1} και 28.3 ± 3.2 Bq m^{-2} d^{-1}, αντίστοιχα, στο στρώμα μεταξύ 35 – 100 m (Εικόνα 9.19). Ανάλογα, οι τιμές τ_p και τ_d είναι αρνητικές στις ίδιες ζώνες έως 7.9 ± 0.4 d και 60.0 ± 6.2 d στη μεσαία ζώνη (35 – 100 m) (Εικόνα 9.20).

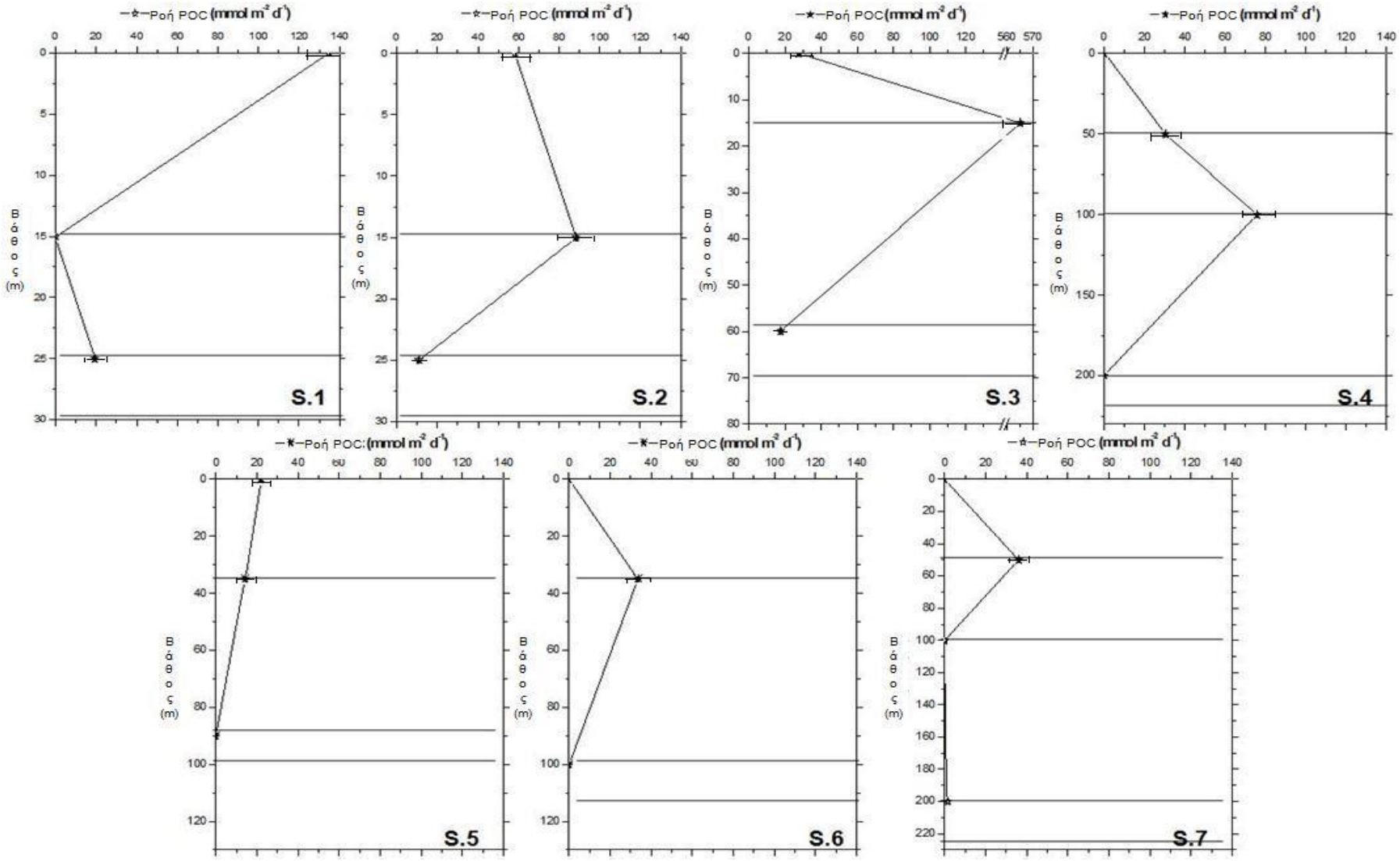
Τέλος, στο σταθμό S.7 οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) είναι αρνητικές στην επιφανειακή ζώνη (0 – 50 m) και σε βάθη 100 – 200 m με μέγιστη τιμή (16.1± 2.4 Bq m^{-2} d^{-1}) στη ζώνη 50 – 100 m. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και με τους ρυθμούς προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) στα σωματίδια, οι οποίοι εμφανίζουν μέγιστο (18.5 ± 2.3 Bq m^{-2} d^{-1}) στο στρώμα 50 – 100 m (Εικόνα 9.19). Οσον αφορά στους χρόνους παραμονής του σωματιδιακού και του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_p και τ_d) είναι αρνητικοί στις ίδιες ζώνες με μέγιστα (13.3 ± 0.9 d και 73.8 ± 8.1 d) σε βάθη 200 – 220 m και 50 – 100 m, αντίστοιχα (Εικόνα 9.20).

Στην Εικόνα 9.21 απεικονίζεται ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι του 2008. Όπως έχει προαναφερθεί, ο λόγος μειώνεται σε σχέση με το βάθος, λόγω απωλειών σε άνθρακα (πχ. θρυμματισμός σωματιδίων και επαναδιάλυση άνθρακα). Πράγματι, αυτό φαίνεται εν μέρει να συμβαίνει στη συγκεκριμένη εποχή για τους βαθύτερους σταθμούς S.4, S.5, S.6 και S.7, όπου ο λόγος διαφοροποιείται ελάχιστα σε σχέση με το βάθος ή παραμένει σταθερός. Στους σταθμούς όμως S.1, S.2, οι οποίοι βρίσκονται εντός του Κόλπου της Ελευσίνας και S.3 κοντά στο σημείο εκροής από τη μονάδα της Ψυτάλλειας, οι λόγοι αυξάνονται σε σχέση με το βάθος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός της ενίσχυσης των συγκεντρώσεων σωματιδιακού οργανικού C (POC) στους σταθμούς που είτε έχουν μικρά βάθη (S.1, S.2) οπότε τα σωματίδια καθιζάνουν γρήγορα, είτε επηρεάζεται άμεσα από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων της Ψυτάλλειας.



Εικόνα 9.21: Ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων στους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι 2008

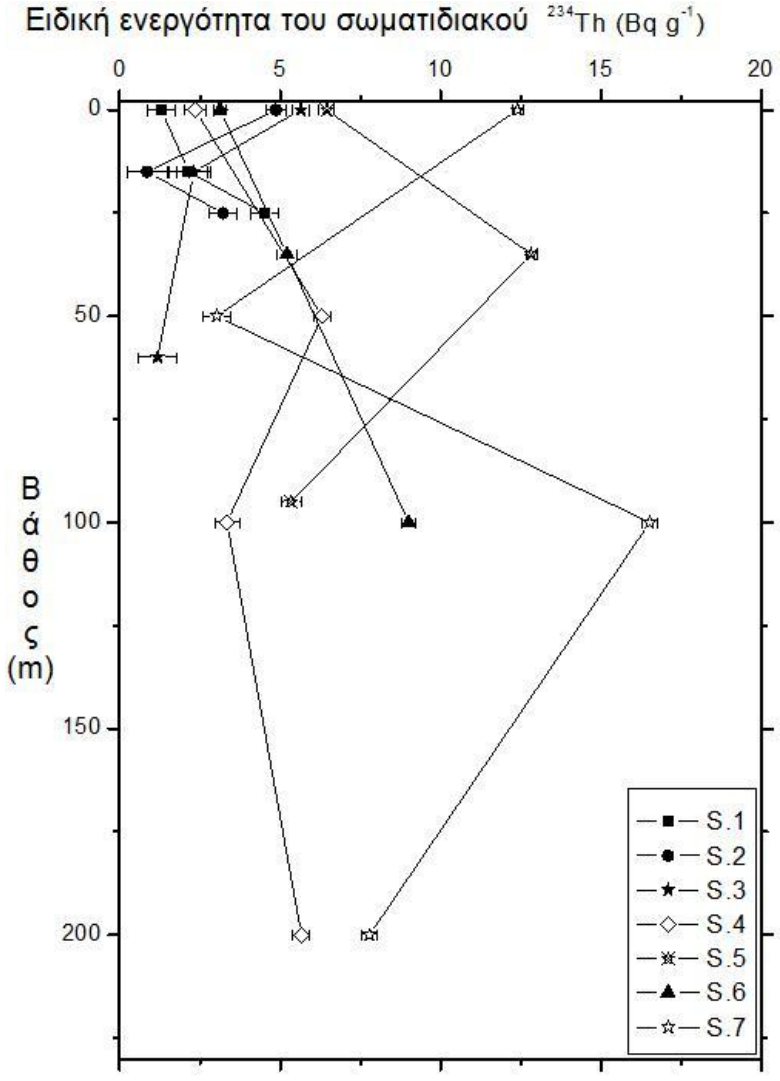
Η ροή του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα από την επιφάνεια προς τον πυθμένα φαίνεται στην Εικόνα 9.22. Υψηλότερες ροές λαμβάνονται στους σταθμούς S.1, S.2 και S.3 για μικρά διαστήματα βάθους ως αποτέλεσμα των αυξημένων συγκεντρώσεων POC στα σημεία αυτά (10.8 ± 1.1 έως 565.3 ± 33.1 mmol m^{-2} L^{-1}). Η ακραία τιμή στο σταθμό S.3 δείχνει πως η ροή του POC στην περιοχή είναι άμεσα συνυφασμένη με την εκροή POC από την Ψυτάλλεια. Οι τιμές στους υπόλοιπους 4 σταθμούς S.4, S.5, S.6 και S.7 κυμαίνονται από 1.4 ± 0.6 έως 76.1 ± 8.2 mmol m^{-2} L^{-1}. Γενικά, οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες από άλλες που βρίσκονται στη βιβλιογραφία καταδεικνύοντας την πολύπλοκη γεωμορφολογία της περιοχής σε συνδυασμό με ανθρωπογενείς και βιολογικές δράσεις (πχ. πρωτογενής παραγωγή).



Εικόνα 9.22: Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού οργανικού άνθρακα ανάλογα με την ολοκλήρωση βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι 2008

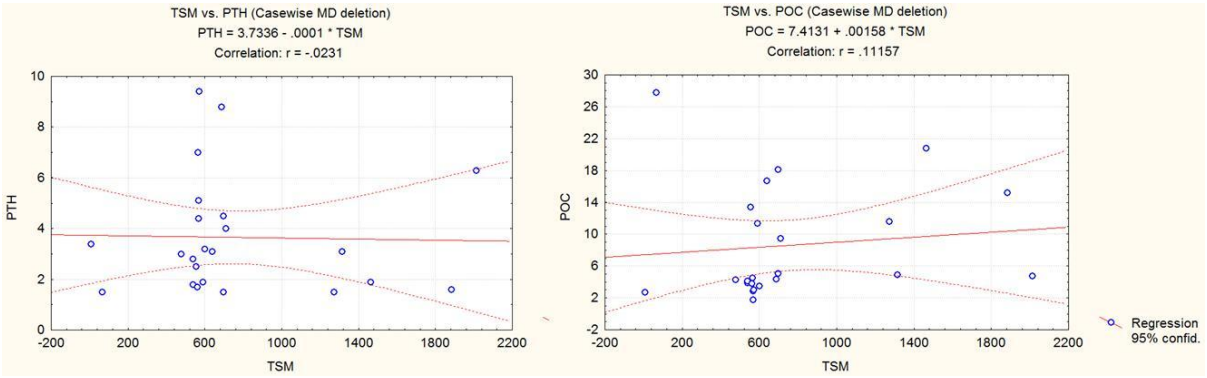
9.2.4 *Συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) το καλοκαίρι 2008*

Οι κατακόρυφες κατανομές της ειδικής ενεργότητας του ^{234}Th (προκύπτει από το λόγο της συγκέντρωσης ενεργότητας προς τη συγκέντρωση της ολικής αιωρούμενης ύλης) απεικονίζονται στην Εικόνα 9.23. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, απότομες ελαττώσεις της ειδικής ενεργότητας του ^{234}Th συνήθως οφείλονται σε επαναδιάλυση ή εκρόφηση του ^{234}Th από τα σωματίδια. Ωστόσο, αυτό δεν φαίνεται να ισχύει σε όλους τους σταθμούς, όπου συμπεράνθηκε επαναδιάλυση ^{234}Th με βάση την υπέρβαση της ισορροπίας ^{234}Th και ^{238}U – S.1 (15 m), S.5 (97 m), S.6 (100 m) και S.7 (100 m) – αλλά μόνο για τους S.5 και S.7. Το γεγονός αυτό ενδεχόμενα δείχνει πως άλλες διεργασίες είναι σημαντικές στην περιοχή και μπορούν να μεταφέρουν διαλυτό ^{234}Th, όπως διάχυση και μεταφορά μέσω ρευμάτων.



Εικόνα 9.23: Ειδική ενεργότητα συναρτήσει του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το καλοκαίρι του 2008

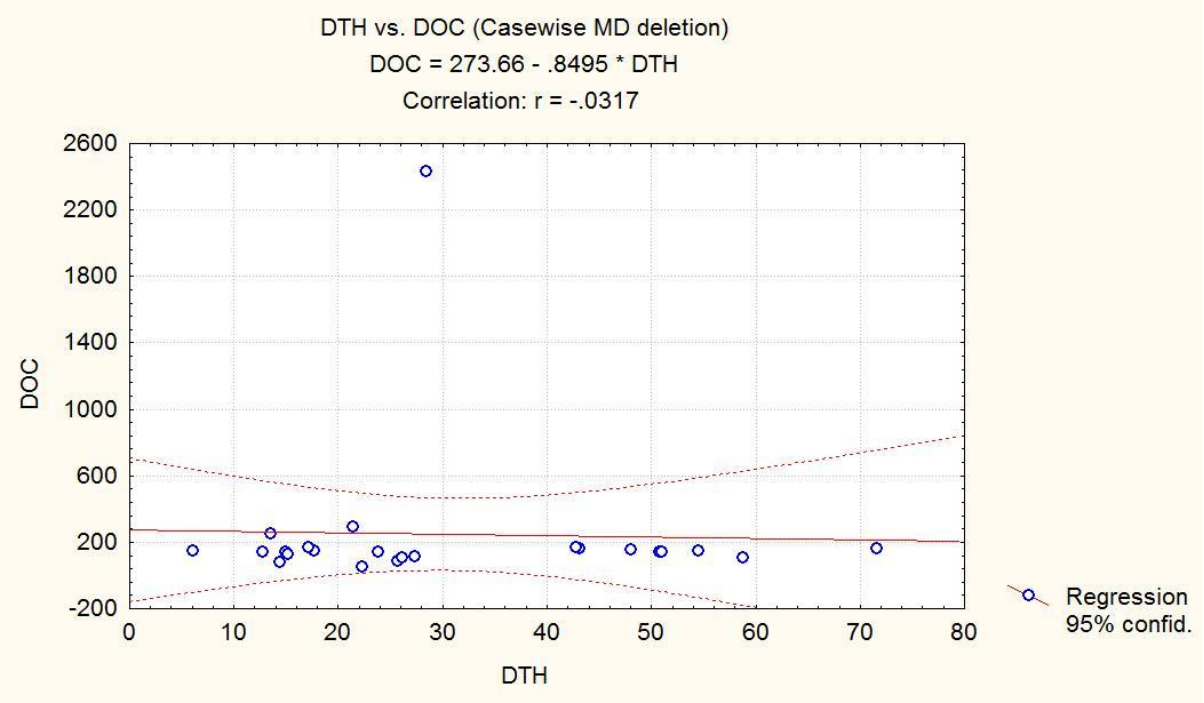
Παρακάτω (Εικόνα 9.24), παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων σωματιδιακού ^{234}Th και συγκεντρώσεων ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM), συγκεντρώσεων σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) και συγκεντρώσεων ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM). Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού 2008 το προσροφημένο σε σωματίδια ^{234}Th δεν ακολουθεί την κατανομή των διαθέσιμων σωματιδίων των ολικών αιωρούμενων υλικών (R = - 0.02, P = 0.92). Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση του POC (R = 0.11, P = 0.61).



Εικόνα 9.24: Συσχέτιση συγκεντρώσεων σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) με την ολική αιωρούμενης ύλης (TSM) το καλοκαίρι του 2008

9.2.5 Συσχέτιση μεταξύ διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το καλοκαίρι 2008

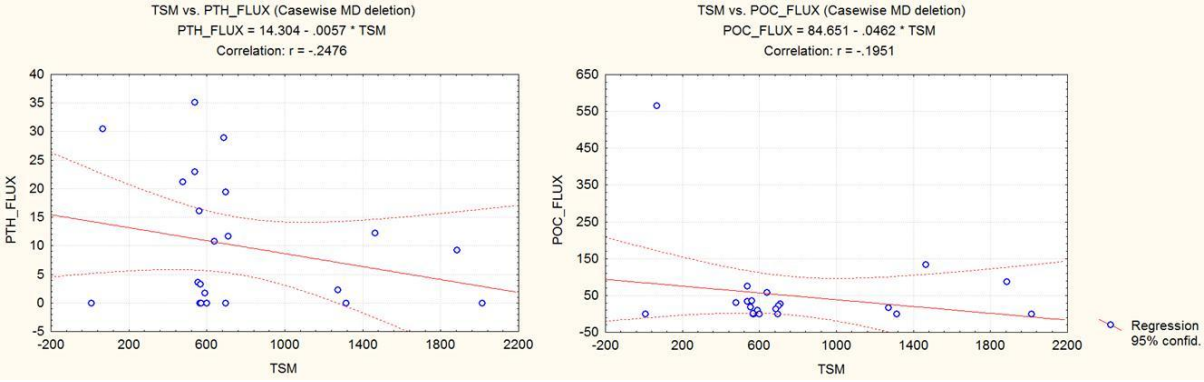
Όπως έχει ειπωθεί ήδη, πάνω από 50 % του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) βρίσκεται σε κολλοειδή μορφή, ενώ σημαντικές ποσότητες διαλυτού ^{234}Th έχουν επίσης βρεθεί σε κολλοειδή κατάσταση. Συνεπώς, θα περίμενε κανείς ότι ενδεχομένως η μεταφορά του διαλυτού ^{234}Th ακολουθεί τους ίδιους κανόνες με αυτή του DOC. Ο συντελεστής συσχέτισης είναι χαμηλός (R = - 0.03, P = 0.89) για την εν λόγω εποχή. Αυτό φαίνεται να οφείλεται σε μια ακραία τιμή DOC. Αν εξαιρεθεί, φαίνεται να υπάρχει αρμονική συσχέτιση (R = 0.69, P = 0.69).



Εικόνα 9.25: Συσχέτιση συγκεντρώσεων διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το καλοκαίρι 2008

9.2.6 *Συσχέτιση μεταξύ ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το καλοκαίρι 2008*

Παρακάτω, εξετάζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και της ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή του σωματιδιακού οργανικού C με σκοπό να συμπερανθεί αν η δυναμική των σωματιδίων το καλοκαίρι του 2008 ακολουθεί την κατανομή της TSM. Οι χαμηλές συσχετίσεις που βρέθηκαν (R = - 0.25, P = 0.25 και R = - 0.20, P = 0.37) δείχνουν ότι αυτό δεν ισχύει τη συγκεκριμένη εποχή.



Εικόνα 9.26: Συσχέτιση ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το καλοκαίρι 2008

9.2.7 Συμπεράσματα από τη δειγματοληψία του καλοκαιριού 2008

- *Η υδάτινη στήλη των σταθμών είναι στρωματοποιημένη εξαιτίας της εποχής, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις αλατότητας και θερμοκρασίας. Τα θερμοκλινή και αλοκλινή σχηματίζονται σε βάθος περίπου 15 m στους σταθμούς S.1 και S.2, περίπου 35 m στους σταθμούς S.3, S.5 και S.6 και περίπου 50 m στους βαθύτερους σταθμούς S.4 και S.7.*
- *Εκτός του σταθμού S.7, σε όλους τους άλλους παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) κυρίως στην επιφάνεια, μέχρι και τη ζώνη του θερμοκλινούς (476 – 1883 μg L^{-1}). Δεδομένου ότι όλοι οι σταθμοί πλην του S.7 βρίσκονται κοντά στη στεριά, οι αυξημένες αυτές τιμές κοντά στην επιφάνεια δείχνουν πιθανή κατακρήμνιση σωματιδίων προερχόμενων από την ξηρά μέσω της ατμόσφαιρας.*
- *Οι αυξημένες συγκεντρώσεις διαλυτού και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (DOC και POC) στους σταθμούς S.1, S.2 και S.3 (85 – 2433 και 9.5 – 27.8 μmol C L^{-1}, αντίστοιχα), σε σχέση με τιμές που καταγράφονται στη βιβλιογραφία για παρόμοιες ή και για την εν λόγω περιοχή δείχνουν ότι το θαλάσσιο περιβάλλον των σταθμών επηρεάζεται ισχυρά από την εκροή αστικών αποβλήτων από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων της Ψυτάλλειας και από τη βιομηχανική ρύπανση στον Κόλπο της Ελευσίνας. Στον βαθύτερο και πιο απομακρυσμένο από τις πηγές άνθρακα σταθμό S.4 οι συγκεντρώσεις DOC και POC είναι χαμηλές (58 – 142 και 2.7 – 4.9 μmol C L^{-1}, αντίστοιχα) δείχνοντας ότι επηρεάζεται λιγότερο. Τέλος οι σταθμοί S.5, S.6 και S.7, οι οποίοι βρίσκονται στον κεντρικό και νότιο Σαρωνικό εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις DOC (111 – 299 μmol C L^{-1}) δείχνοντας ότι επηρεάζονται άμεσα από τα χαρακτηριστικά ρεύματα κυκλωνικής μεταφορά, τα οποία είναι γνωστα στην περιοχή. Γενικά οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 58 – 2433 μmol C L^{-1} για τον DOC και μεταξύ 1.8 – 27.8 μmol C L^{-1} για τον POC.*
- *Το ^{137}Cs κυμαίνεται μεταξύ 1.0 ± 0.1 και 4.8 ± 0.1 Bq m^{-3}, είναι αυξημένο στην επιφάνεια μέχρι και το θερμοκλινές και μειώνεται σε σχέση με το βάθος (εξάτμιση της επιφάνειας το καλοκαίρι). Η έντονη αύξηση της συγκέντρωσης ενεργότητας του ^{137}Cs, που παρατηρείται λιγο πάνω από τον πυθμένα του σταθμού S.4 υποδεικνύει επαναδιάλυση από τα επαναιωρημένα σωματίδια του πυθμένα, γεγονός που πιστοποιείται και από τις μετρήσεις του ^{234}Th. Οι τιμές του ^{137}Cs βρίσκονται σε πολύ χαμηλό επίπεδο τείνοντας στις συγκεντρώσεις της προ Chernobyl εποχής. Οι τιμές*

αυτές προφανώς δεν επηρεάζονται καθόλου από τις αντίστοιχες τιμές του Βορειο-ανατολικού Αιγαίου, ενώ ^{137}Cs σε σωματιδιακή μορφή δεν ανιχνεύθηκε.

- *Υπάρχει ισχυρή απόκλιση από την ισορροπία μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U στην υδάτινη στήλη των σταθμών S.2 και S.3 και άρα ροή των σωματιδίων προς τις βαθύτερες ζώνες. Το ολικό ^{234}Th υπερβαίνει το ^{238}U στους σταθμούς S.5 (90 m) και S.6 (100 m), αλλά η υπέρβαση αυτή οφείλεται στο διαλυτό ^{234}Th και άρα μπορεί να συμπερανθεί επαναδιάλυση ^{234}Th από τα ιζήματα (αφού οι K_d είναι χαμηλοί). Επίσης, υπέρβαση από την ισορροπία οφειλόμενη στο διαλυτό ^{234}Th παρατηρείται και στους σταθμούς S.1 (15 m) και S.7 (100 m) πράγμα που δείχνει φαινόμενα μεταφοράς ή διάχυσης διαλυτού ^{234}Th από άλλα βάθη ή περιοχές της υδάτινης στήλης. Υπέρβαση της ισορροπίας στους σταθμούς S.4 (0 m) και S.6 (0 m) προκαλείται πιθανότατα από φαινόμενα επιφανειακής μεταφοράς λόγω ρευμάτων, αφού η υπέρβαση οφείλεται στο διαλυτό ^{234}Th. Τέλος, στο σταθμό S.4 (200 m) η υπέρβαση της ισορροπίας μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U πρέπει να οφείλεται σε επαναιώρηση ιζημάτων.*
- *Οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th προς τα ιζήματα και οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα σωματίδια εμφανίζουν υψηλές τιμές (από αρνητικές έως 35.1 ± 3.2 Bq m^{-2} d^{-1} και από αρνητικές έως 43.0 ± 3.0 Bq m^{-2} d^{-1}, αντίστοιχα). Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th στην υδάτινη στήλη είναι χαμηλοί (από αρνητικοί έως 16.7 ± 0.2 d) αφού τα σωματίδια καθιζάνουν γρήγορα, ενώ του διαλυτού ^{234}Th είναι σημαντικά υψηλότεροι (από αρνητικοί έως 102.4 ± 1.0 d).*
- *Οι ροές του POC προς τις βαθύτερες ζώνες είναι υψηλότερες (από αρνητικές έως 134.7 ± 0.1 mmol m^{-2} L^{-1}) από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για διάφορες περιοχές, όπως πχ. σε πιο σταθερά περιβάλλοντα ανοικτών θαλασσών ή ωκεανών. Ωστόσο, δεν υπάρχει αναφορά για παρόμοιο περιβάλλον, όπως αυτό του Σαρωνικού Κόλπου και Κόλπου Ελευσίνας, ωστε να γίνει κτάλληλη σύγκριση.*
- *Η χαμηλή συσχέτιση μεταξύ TSM και σωματιδιακού ^{234}Th (R = - 0.02) και TSM και POC (R = 0.11) δείχνει ότι η μεταφορά του σωματιδιακού ^{234}Th και POC προς τα μεγαλύτερα βάθη το καλοκαίρι δεν καθορίζετι από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων της υδάτινης στήλης.*
- *Από τις έντονες ελαττώσεις στην ειδική ενεργότητα του ^{234}Th μπορεί να υποτεθεί επαναδιάλυση ^{234}Th στους σταθμούς S.5 και S.7.*
- *Αν και σε πρώτη προσέγγιση φαίνεται να υπάρχει χαμηλή συσχέτιση μεταξύ DOC και διαλυτού ^{234}Th (R = - 0.03), αν εξαιρεθεί η ακραία τιμή, οι υπόλοιπες τιμές δείχνουν ισχυρή συσχέτιση (R = 0.69). Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι ο κύκλος του DOC δείχνει να επηρεάζει τη διασπορά του διαλυτού ^{234}Th στη μορφή των κολλοειδών συστατικών.*

- *Οι χαμηλές συσχετίσεις (R = - 0.25 και R = - 0.20) μεταξύ TSM και ροή PTh και μεταξύ TSM και ροή POC, αντίστοιχα δείχνουν ότι η δυναμική των σωματιδίων στην περιοχή κατά την εν λόγω εποχή (καλοκαίρι 2008) δεν επηρεάζεται εμφανώς από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων.*

9.3 ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ 2008 (23, 29/10/2008 ΚΑΙ 3, 5/11/2008)

9.3.1 Φυσικοχημικές παράμετροι, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (DOC, POC) το φθινόπωρο 2008

Οι σταθμοί δειγματοληψίας και οι συντεταγμένες τους, τα βάθη στα οποία ελήφθησαν δείγματα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υδάτων των σταθμών (αλατότητα, θερμοκρασία, pH και πυκνότητα), μαζί με την TSM, τον DOC και τον POC φαίνονται στον Πίνακας 9.7. Επίσης, απεικονίζονται οι κάθετες κατανομές αλατότητας, θερμοκρασίας, pH και πυκνότητας (Εικόνα 9.27), συγκεντρώσεων TSM (Εικόνα 9.28), DOC και POC (Εικόνα 9.29), με σκοπό την πιο λεπτομερή αντίληψη της υδάτινης στήλης της περιοχής μελέτης κατά την εν λόγω εποχή.

Στους σταθμούς S.1 και S.2 η υδάτινη στήλη φαίνεται περισσότερο αναμεμιγμένη (Εικόνα 9.27) εξαιτίας των χαμηλών βαθών που χαρακτηρίζουν την περιοχή (~ 30 m). Στο σταθμό S.3 φαίνεται μια μικρή μείωση της αλατότητα σε βάθος 15 m, γεγονός το οποίο δείχνει ότι τα γλυκά ύδατα, που εκρέουν στην περιοχή, διατηρούν τη στρωμάτωση εμποδίζοντας την ομογενοποίηση της στήλης. Τέλος, στους σταθμούς S.4, S.5, S.6 και S.7 η κατάσταση είναι πιο ξεκάθαρη. Το θερμοκλινές, που παρατηρήθηκε τους καλοκαιρινούς μήνες, έχει αρχίσει να υποχωρεί με αποτέλεσμα τη βύθιση των πυκνότερων (και άρα βαρύτερων) υδάτων προς μεγαλύτερα βάθη (Εικόνα 9.27).

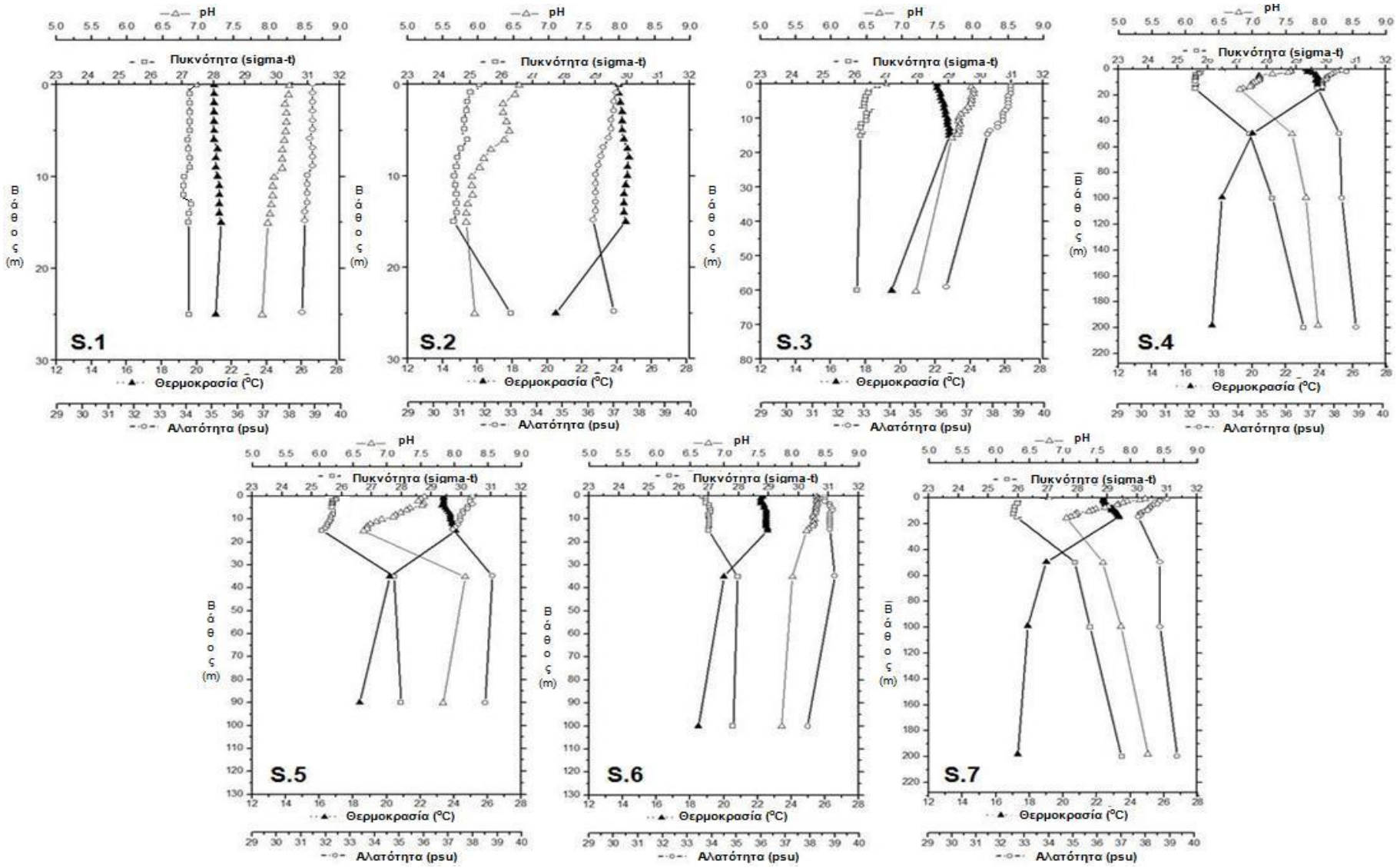
Οι συγκεντρώσεις της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) κυμαίνονται από 331 – 974 μg L^{-1} (Πίνακας 9.7). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις επιτυγχάνονται στις μεσαίες και βαθύτερες ζώνες των σταθμών (Εικόνα 9.28). Συγκεκριμένα, στους σταθμούς S.1, S.5 και S.6 οι μέγιστες τιμές TSM εμφανίζονται λίγο πριν τον πυθμένα (25, 90 και 100 m, αντίστοιχα), στους σταθμούς S.2, S.3 και S.7 στις μεσαίες ζώνες (15, 35 και 100 m, αντίστοιχα), ενώ στον S.4 μέγιστα συναντώνται στην επιφάνεια, αλλα και σε βάθος 100 m. Τα στοιχεία αποτελούν πρόσθετη απόδειξη ότι έχει ξεκινήσει η διαδικασία ανάμιξης της υδάτινης στήλης, με την κατάρρευση του θερμοκλινούς και τη βύθιση των επιφανειακών υδάτων.

Πίνακας 9.7: Σταθμοί δειγματοληψίας, συντεταγμένες, βάθη, φυσικοχημικές ιδιότητες, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός C (DOC, POC) το φθινόπωρο 2008

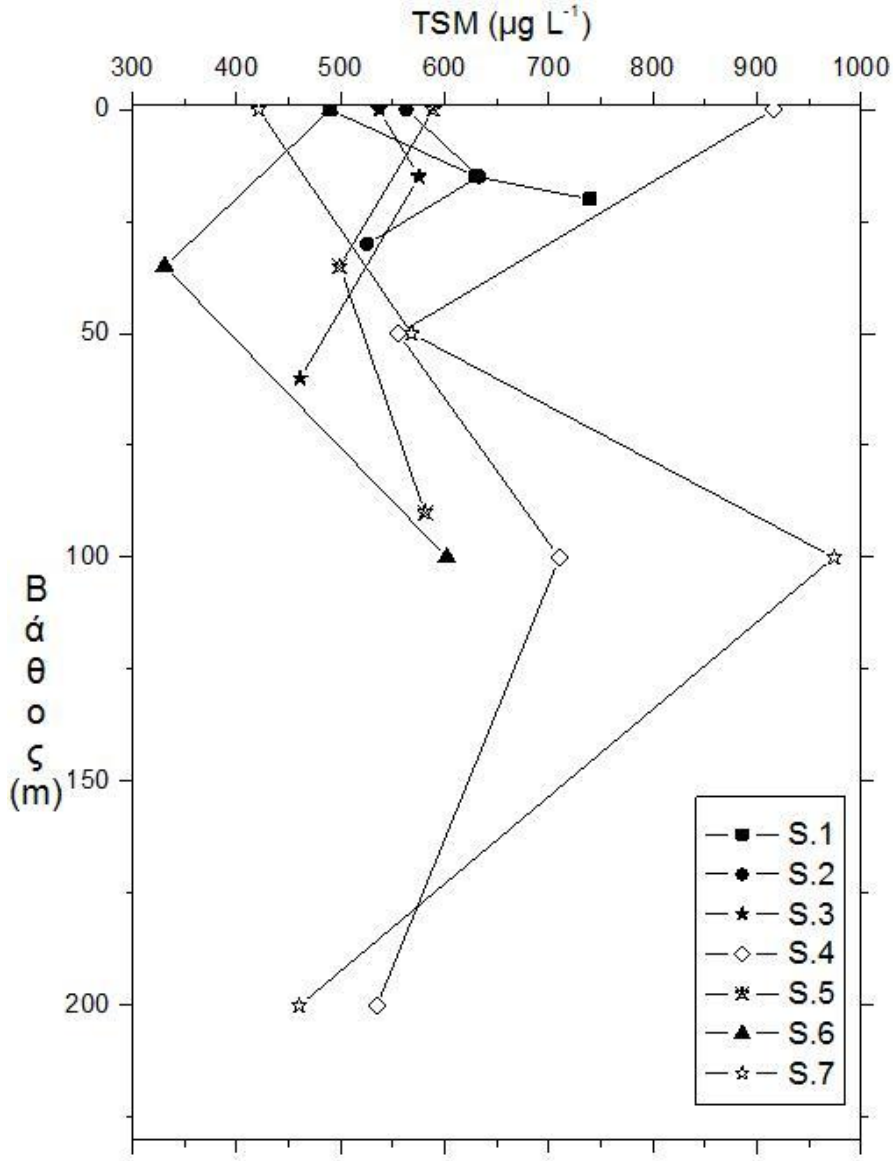
Σταθμός	Συντεταγμένες	Βάθος (m)	Αλατότητα (psu)	Θερμοκρασία (^oC)	pH	Πυκνότητα (Kg m^{-3})	TSM (μg L^{-1})	DOC (μmol C L^{-1})	POC (μmol C L^{-1})
S.1	N38 00.579 E23 32.285	0	38.9	21.0	8.28	1027.47	490	258	19.5
		15	38.6	21.4	7.98	1027.19	630	246	15.7
		20	38.5	21.1	7.90	1027.22	740	243	18.1
S.2	N37 58.083 E23 26.100	0	37.2	24.1	6.58	1025.28	563	150	12.1
		15	36.2	24.5	5.83	1024.47	633	163	9.5
		20	37.0	20.5	5.95	1026.29	525	184	6.7
S.3	N37 55.108 E23 35.294	0	38.7	22.1	7.98	1027.01	537	223	5.9
		15	37.8	22.8	7.70	1026.18	575	176	28.4
		60	36.2	19.5	7.20	1026.07	461	141	7.9
S.4	N37 53.455 E23 09.335	0	38.4	23.2	7.57	1026.46	916	137	4.3
		50	38.2	20.0	7.59	1027.43	555	209	4.0
		100	38.3	18.2	7.80	1028.19	710	227	3.1
		200	38.9	17.6	7.98	1029.24	535	113	1.8
S.5	N37 51.287 E23 33.372	0	38.0	23.4	7.55	1026.09	589	89	3.8
		35	38.8	20.2	8.16	1027.76	499	2013	4.3
		100	38.5	18.4	7.83	1027.99	581	71	3.1

Σταθμός	Συντεταγμένες	Βάθος (m)	Αλατότητα (psu)	Θερμοκρασία (^oC)	pH	Πυκνότητα (Kg m^{-3})	TSM (μg L^{-1})	DOC (μmol C L^{-1})	POC (μmol C L^{-1})
S.6	N37 39.124 E23 27.136	0	38.5	22.3	8.37	1026.80	490	159	4.2
		35	39.0	20.0	8.01	1027.97	331	242	3.1
		100	37.9	18.5	7.85	1027.81	602	106	2.4
S.7	N37 42.232 E23 38.625	0	38.9	22.4	8.22	1027.07	421	97	3.5
		50	38.6	19.0	7.59	1027.92	568	65	2.3
		100	38.6	17.9	7.86	1028.42	974	65	1.8
		200	39.3	17.3	8.26	1029.48	460	71	1.4

Οι αβεβαιότητες των τιμών έχουν παραληφθεί, διότι οι επί % αβεβαιότητες του πολυμέτρου YSI 53 για τη μέτρηση των παραμέτρων του ύδατος, του ζυγού ακριβείας, του αναλυτή TOC και του στοιχειακού αναλυτή είναι μικρότερες απο 1.

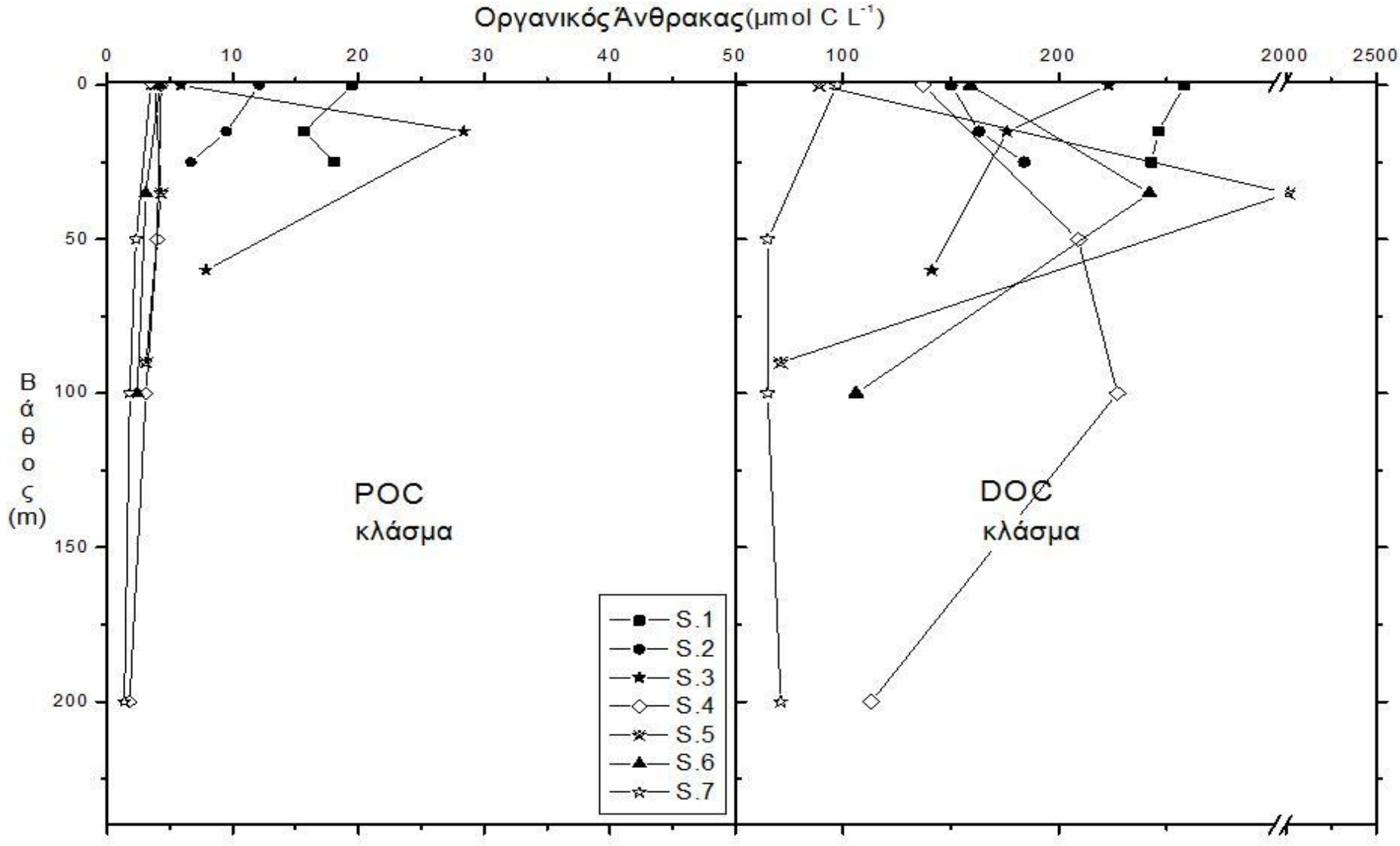


Εικόνα 9.27: Οι φυσικοχημικές παράμετροι της περιοχής μελέτης ως συνάρτηση του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008



Εικόνα 9.28: Η ολική αιωρούμενη ύλη συναρτήσει του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008

Οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) ποικίλλουν από 1.4 έως 28.4 μmol C L^{-1} (Πίνακας 9.7). Πιο συγκεκριμένα, η κατάσταση εμφανίζεται παρόμοια με εκείνη που εμφανίστηκε το καλοκαίρι του 2008. Υψηλότερες τιμές εμφανίζονται στους σταθμούς που βρίσκονται στον Κόλπο της Ελευσίνας (S.1 και S.2), καθώς και στο γειτονικό στην Ψυτάλλεια (S.3) (Εικόνα 9.29). Χαρακτηριστική είναι η ακραία τιμή POC (28.4 μmol C L^{-1}) που προσδιορίστικε σε βάθος 15 m στο σταθμό S.3 και η οποία δείχνει την επίδραση από τις εκροές των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.



Εικόνα 9.29: Συγκεντρώσεις σωματιδιακού και διαλυτού οργανικού άνθρακα (POC, DOC) συναρτήσει του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008

Στους υπόλοιπους σταθμούς (S.4, S.5, S.6 και S.7) οι συγκεντρώσεις του POC είναι πολύ χαμηλές, ενώ μειώνονται περεταίρω όσο το βάθος αυξάνεται. Ωστόσο, οι τιμές αυτές βρίσκονται στο υψηλότερο επίπεδο σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία, υποδεικνύοντας ότι η περιοχή δέχεται μεγάλο οργανικό φορτίο για μεγάλο διάστημα. Σχετικά με το διαλυτό οργανικό άνθρακα (DOC), ως αποτέλεσμα των ανωτέρω, εμφανίζει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 65 – 2013 μmol C L^{-1} (Πίνακας 9.7). Συγκεκριμένα, στους σταθμούς S.1 και S.3 οι συγκεντρώσεις DOC αυξάνονται σε σχέση με το βάθος (κέντρο Κόλπου Ελευσίνας και σταθμός Ψυτάλλειας, αντίστοιχα), στους σταθμούς S.2, S.5, S.6 και S.7 οι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στα μεσαία στρώματα και μειώνονται σε μεγαλύτερα βάθη, ενώ στο σταθμό S.4, ο οποίος είναι ο πιο απομακρυσμένος από τις κύριες πηγές C της περιοχής, η συγκέντρωση μειώνεται σε σχέση με το βάθος.

9.3.2 Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th, του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U και συντελεστές διασποράς ^{234}Th το καλοκαίρι 2008

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U φαίνονται στον Πίνακας 9.8. Η κατακόρυφη κατανομή του διαλυτού ^{137}Cs απεικονίζεται στην Εικόνα 9.30, ενώ το ^{234}Th και το υπολογισμένο από την αλατότητα ^{238}U στην Εικόνα 9.31. Οι συντελεστές διασποράς του ^{234}Th εξετάζονται ως δείκτες πιθανής επαναδιάλυσης ^{234}Th από τα σωματίδια ή μη αποτελεσματικής προσρόφησης του σε αυτά (Πίνακας 9.8).

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του διαλυτού ^{137}Cs κυμαίνονται από 2.0 ± 0.1 έως 6.5 ± 0.1 Bq m^{-3}, ανάλογα με το βάθος και το σταθμό. Συγκεκριμένα, στους σταθμούς S.1, S.2, S.4, S.5 και S.7 οι τιμές εμφανίζουν μέγιστο πολύ κοντά στον πυθμένα (Εικόνα 9.30). Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι το ^{137}Cs έχει προέλθει από την περιοχή των ιζημάτων με επαναδιάλυση. Ωστόσο, αυτό φαίνεται πως είναι λιγότερο πιθανό να έχει συμβεί κατά τη δειγματοληψία του φθινοπώρου, τουλάχιστο, στους πιο κοντινούς προς τη στεριά σταθμούς. Επαναδιάλυση ^{137}Cs από τα ιζήματα μπορεί να συμβαίνει μετά από αναμόχλευση του βυθού. Δεδομένου ότι η εποχή του φθινοπώρου (κυρίως μετά τον Οκτώβριο) είναι εποχή ιχθυοπαραγωγής, ενδεχομένως οι βαθύτεροι σταθμοί S.4 και S.7 να υφίστανται αναμόχλευση από αλλιευτικές δράσεις κι άρα ^{137}Cs να επαναδιαλύεται από τα ιζήματα. Στους υπόλοιπους σταθμούς, το ^{137}Cs ως διαλυτό συστατικό ακολουθεί τις

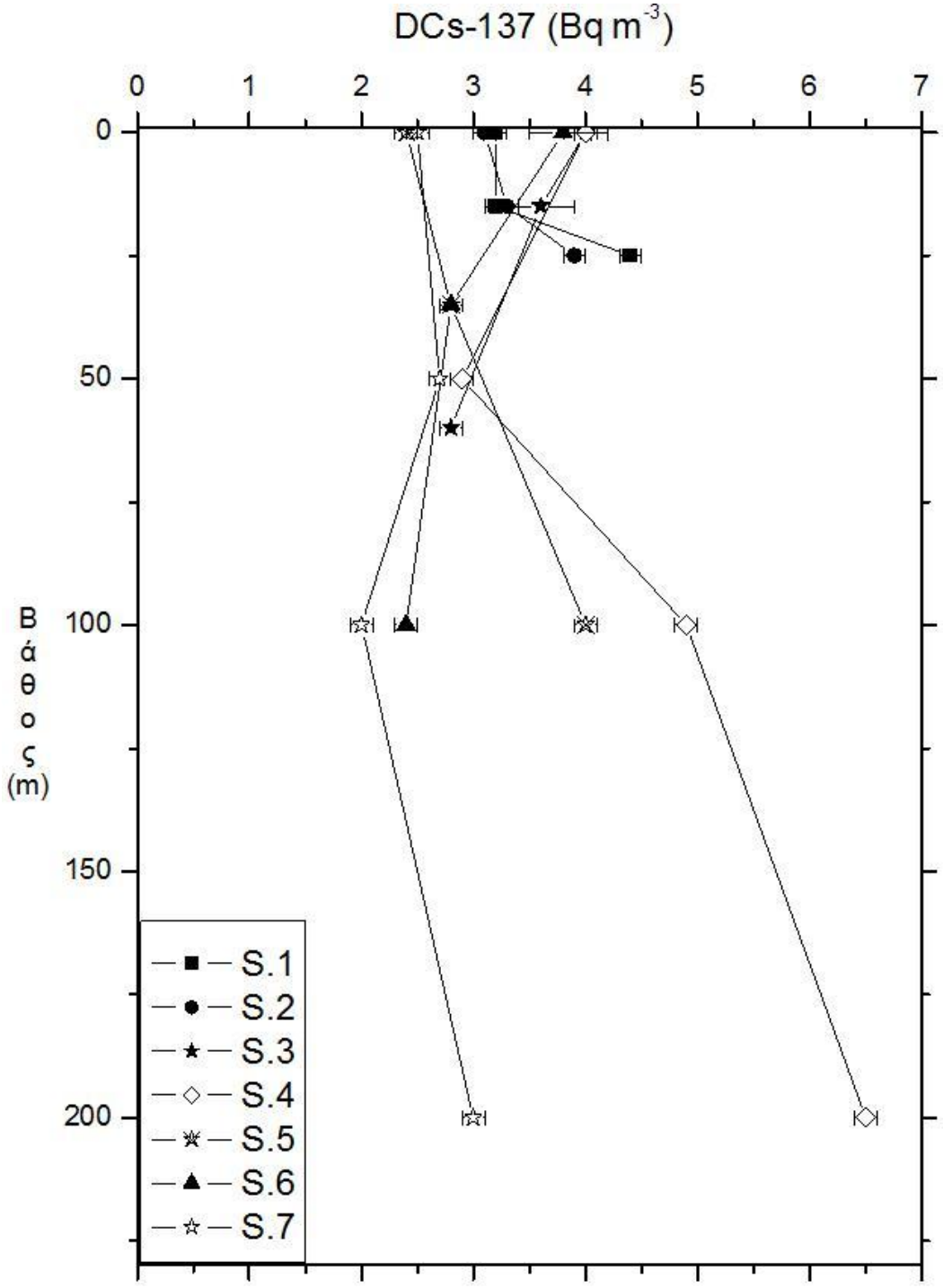
Πίνακας 9.8: Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού ^{137}Cs (PCs-137 και DCs-137), ^{234}Th (PTh-234 και DTh-234), ολικού ^{234}Th (TTh-234) και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U, καθώς και συντελεστές διασποράς του ^{234}Th (K_d) το φθινόπωρο 2008

Σταθμός	Βάθος (m)	PCs-137 (Bq m^{-3})	DCs-137 (Bq m^{-3})	Αλατότητα (psu)	U-238 (Bq m^{-3})	PTh-234 (Bq m^{-3})	DTh-234 (Bq m^{-3})	TTh-234 (Bq m^{-3})	K_d (x 10^6 mL g^{-1})
S.1	0	n.d.	3.2 ± 0.1	38.9	45.8 ± 0.9	2.1 ± 0.9	8.9 ± 1.8	11.0 ± 2.0	0.48 ± 0.23
	15	n.d.	3.2 ± 0.1	38.6	45.5 ± 0.9	1.9 ± 0.8	8.3 ± 1.4	10.2 ± 1.6	0.37 ± 0.18
	25	n.d.	4.4 ± 0.1	38.5	45.3 ± 0.9	1.7 ± 0.5	28.2 ± 3.0	29.9 ± 3.0	0.08 ± 0.03
S.2	0	n.d.	3.1 ± 0.1	37.2	43.8 ± 0.9	1.6 ± 0.8	24.5 ± 2.9	26.1 ± 3.0	0.12 ± 0.06
	15	n.d.	3.3 ± 0.1	36.2	42.6 ± 0.9	1.3 ± 0.6	22.4 ± 2.6	23.7 ± 2.6	0.09 ± 0.04
	25	n.d.	3.9 ± 0.1	37.0	43.6 ± 0.9	0.9 ± 0.4	27.6 ± 1.8	28.5 ± 1.9	0.06 ± 0.02
S.3	0	n.d.	4.0 ± 0.1	38.7	45.6 ± 0.9	0.7 ± 0.3	35.1 ± 2.1	35.8 ± 2.1	0.04 ± 0.02
	15	n.d.	3.6 ± 0.1	37.8	44.5 ± 0.9	1.1 ± 0.5	43.7 ± 2.1	44.8 ± 2.1	0.04 ± 0.02
	60	n.d.	2.8 ± 0.1	36.2	42.6 ± 0.9	0.9 ± 0.5	32.6 ± 2.3	33.5 ± 2.4	0.06 ± 0.03
S.4	0	n.d.	4.0 ± 0.1	38.4	45.2 ± 0.9	1.5 ± 0.8	32.2 ± 4.5	33.7 ± 4.6	0.05 ± 0.03
	50	n.d.	2.9 ± 0.1	38.2	45.0 ± 0.9	1.1 ± 0.6	27.0 ± 4.0	28.1 ± 4.1	0.07 ± 0.04
	100	n.d.	4.9 ± 0.1	38.3	45.1 ± 0.9	3.9 ± 0.9	46.7 ± 3.3	50.6 ± 3.4	0.12 ± 0.03
	200	n.d.	6.5 ± 0.1	38.9	45.8 ± 0.9	2.8 ± 0.8	18.2 ± 3.1	21.0 ± 3.2	0.29 ± 0.09
S.5	0	n.d.	2.4 ± 0.1	38.0	44.7 ± 0.9	3.1 ± 1.1	56.8 ± 6.7	59.9 ± 6.8	0.09 ± 0.03
	35	n.d.	2.8 ± 0.1	38.8	45.7 ± 0.9	5.1 ± 1.3	27.1 ± 4.0	32.2 ± 4.2	0.38 ± 0.09
	100	n.d.	4.0 ± 0.1	38.5	45.3 ± 0.9	2.1 ± 0.9	18.8 ± 3.5	20.9 ± 3.6	0.19 ± 0.09
S.6	0	n.d.	3.8 ± 0.1	38.5	45.3 ± 0.9	2.6 ± 0.9	66.7 ± 2.6	69.3 ± 2.8	0.08 ± 0.03
	35	n.d.	2.8 ± 0.1	39.0	45.9 ± 0.9	1.4 ± 0.6	25.1 ± 2.2	26.5 ± 2.3	0.17 ± 0.09
	100	n.d.	2.4 ± 0.1	37.9	44.6 ± 0.9	3.8 ± 1.6	26.8 ± 1.8	30.6 ± 2.4	0.24 ± 0.12
S.7	0	n.d.	2.5 ± 0.1	38.9	45.8 ± 0.9	1.4 ± 0.7	29.6 ± 4.2	31.0 ± 4.2	0.11 ± 0.05

Σταθμός	Βάθος (m)	PCs-137 (Bq m^{-3})	DCs-137 (Bq m^{-3})	Αλατότητα (psu)	U-238 (Bq m^{-3})	PTh-234 (Bq m^{-3})	DTh-234 (Bq m^{-3})	TTh-234 (Bq m^{-3})	K_d (x 10^6 mL g^{-1})
	50	n.d.	2.7 ± 0.1	38.6	45.5 ± 0.9	2.0 ± 0.9	28.8 ± 3.8	30.8 ± 3.9	0.12 ± 0.05
	100	n.d.	2.0 ± 0.1	38.6	45.5 ± 0.9	2.4 ± 1.1	30.4 ± 3.8	32.8 ± 3.9	0.08 ± 0.03
	200	n.d.	3.0 ± 0.1	39.3	46.3 ± 1.0	2.0 ± 0.9	30.3 ± 3.2	32.3 ± 3.3	0.14 ± 0.06

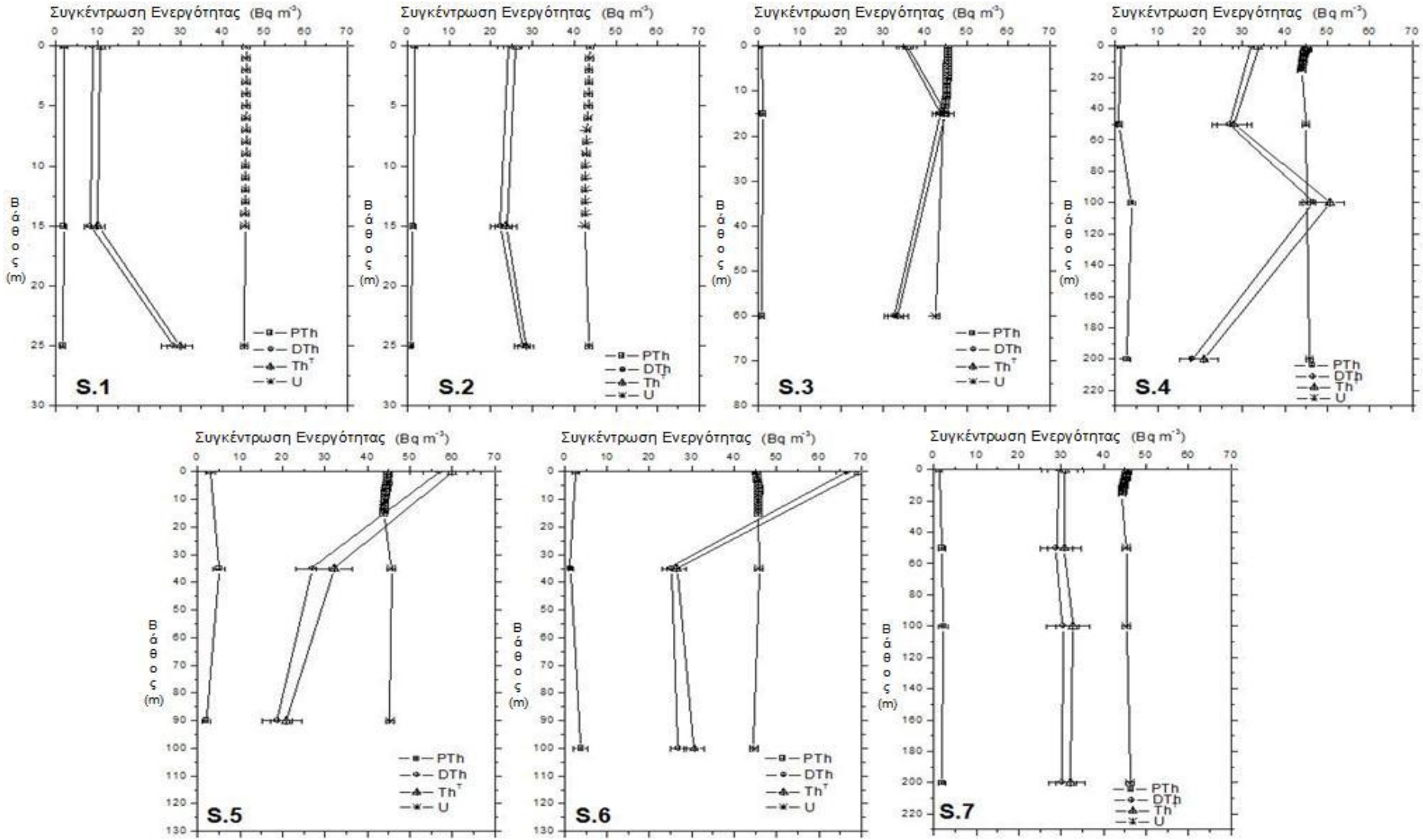
n.d. (not determined) δεν προσδιορίστηκε

Οι αβεβαιότητες έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους μεταφοράς (uncertainty propagation)



Εικόνα 9.30: Κατακόρυφη κατανομή του διαλυτού ^{137}Cs στους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008

κινήσεις των υδάτων. Όπως έχει ήδη ειπωθεί, τα πυκνότερα επιφανειακά στρώματα αρχίζουν να βυθίζονται, ως αποτέλεσμα της κατάρρευσης του θερμοκλινούς μετά το πέρας του καλοκαιριού. Συνεπώς και το ^{137}Cs βυθίζεται μαζί τους μέχρι να συμβεί πλήρης ανάμιξη των υδάτων το χειμώνα. Στο σταθμό S.3 η μέγιστη συγκέντρωση



Εικόνα 9.31: Κατακόρυφες κατανομές σωματιδιακού (PTh), διαλυτού (DTh), ολικού (Th^T) ^{234}Th και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U στους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008

παρατηρείται στην επιφάνεια, εξαιτίας του ότι ο πυθμένας εμπλουτίζεται από χαμηλής αλατότητας ύδατα από τη μονάδα της Ψυτάλλειας και συνεχώς αραιώνεται. Τέλος, το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στο σταθμό S.6, χωρίς αυτό να μπορεί να αποδοθεί προς το παρόν κάπου.

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του ολικού ^{234}Th είναι χαμηλότερες από εκείνες του ^{238}U σε ολόκληρη τη στήλη των σταθμών S.1, S.2 και S.7, γεγονός το οποίο δείχνει πως στους εν λόγω σταθμούς υπάρχει ροή των σωματιδίων από όλα τα σημεία της υδάτινης στήλης προς τα ιζήματα. Στους σταθμούς S.3 και S.4 το ^{234}Th υπερβαίνει το ^{238}U στις μεσαίες ζώνες (15 και 100 m, αντίστοιχα). Η υπέρβαση αυτή οφείλεται στο διαλυτό κλάσμα του ^{234}Th, δεδομένου ότι συγκέντρωση του έχει ήδη ξεπεράσει αυτή του ^{238}U. Συνεπώς κάποια διεργασία εισήγαγε επιπλέον διαλυτό ^{234}Th σε αυτό το βάθος. Στον S.3 σε βάθος 15 m ο συντελεστής διασποράς K_d είναι πολύ χαμηλός ($0.04 \pm 0.02 \times 10^6$ mL g^{-1}), ενώ η ολική αιωρούμενη ύλη (TSM) υψηλή (575 μg L^{-1}) και άρα, το διαλυτό ^{234}Th έχει πιθανότατα εκροφηθεί από τα σωματίδια. Στον S.4 (100 m) ο K_d είναι λίγο υψηλότερος ($0.12 \pm 0.03 \times 10^6$ mL g^{-1}), ενώ η TSM μέγιστη (710 μg L^{-1}), οπότε και σε αυτό το σταθμό υπάρχει πιθανή εκρόφηση ^{234}Th από τα βυθιζόμενα σωματίδια. Άλλες διεργασίες που μπορεί να συμβαίνουν είναι η επαναδιάλυση από τα ιζήματα ή/και η κατακόρυφη μεταφορά θαλασσίων μαζών ή/και η διάχυση. Τέλος, στους σταθμούς S.5 και S.6 η υπέρβαση παρατηρείται στην επιφάνεια και προέρχεται από το διαλυτό κλάσμα του ^{234}Th. Επικρατέστερη ερμηνεία αυτής της κατανομής φαίνεται να είναι η μεταφορά διαλυτού ^{234}Th μέσω επιφανειακών ρευμάτων από γειτνιάζουσες περιοχές.

9.3.3 Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (τ_p, τ_d), λόγοι POC/PTh και ροές του οργανικού άνθρακα το φθινόπωρο 2008

Οι υπολογισμένες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), οι ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση του στα σωματίδια (τ_d) και οι σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) του, μαζί με τους λόγους POC/PTh και τις ροές του οργανικού άνθρακα φαίνονται στον Πίνακας 9.9.

Πίνακας 9.9: Ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) και σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) του, μαζί με τους λόγους POC/PTh και τις ροές του οργανικού άνθρακα το φθινόπωρο 2008

Σταθμός	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	λ_d (x 10^{-3} d^{-1})	λ_p (x 10^{-3} d^{-1})	POC/PTh (mmol Bq^{-1})	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})
S.1	0-15	15.9 ± 4.1	15.0 ± 2.0	8.4 ± 1.3	2.1 ± 0.4	119 ± 39	477 ± 214	9.3 ± 0.4	139.6 ± 12.1
	15-25	5.4 ± 3.8	5.1 ± 1.7	7.7 ± 1.7	1.9 ± 0.5	129 ± 95	535 ± 288	8.3 ± 0.4	42.0 ± 4.1
	25-30	2.5 ± 2.1	2.2 ± 1.1	57.4 ± 6.3	3.8 ± 1.4	17 ± 12	261 ± 375	10.6 ± 0.4	23.6 ± 2.1
S.2	0-15	8.3 ± 3.2	7.6 ± 3.0	44.1 ± 4.4	3.1 ± 0.6	23 ± 9	319 ± 204	7.6 ± 0.5	57.8 ± 6.1
	15-25	8.8 ± 2.8	8.2 ± 2.7	38.3 ± 4.3	2.4 ± 0.6	26 ± 9	420 ± 239	7.3 ± 0.5	59.9 ± 6.1
	25-30	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.1	60.1 ± 6.1	2.1 ± 2.4	17 ± 9	482 ± 160	7.4 ± 0.4	6.5 ± 0.7
S.3	0-15	4.5 ± 3.8	4.2 ± 2.3	116.8 ± 9.8	2.5 ± 0.7	9 ± 7	401 ± 280	8.4 ± 0.4	35.5 ± 3.1
	15-60	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	25.8 ± 0.5	< 0
	60-65	2.9 ± 2.7	2.6 ± 1.5	113.6 ± 10.0	3.4 ± 1.1	9 ± 8	290 ± 221	8.8 ± 0.6	22.9 ± 3.1
S.4	0-50	18.8 ± 7.1	16.6 ± 4.6	85.8 ± 9.4	4.5 ± 0.6	12 ± 5	221 ± 133	2.9 ± 0.5	47.6 ± 5.2
	50-100	25.9 ± 2.4	24.3 ± 4.1	52.1 ± 5.2	2.3 ± 0.6	19 ± 3	442 ± 253	3.6 ± 0.5	88.4 ± 9.2
	100-200	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	0.8 ± 0.2	< 0
	200-220	8.0 ± 2.8	7.1 ± 3.2	22.9 ± 2.4	3.9 ± 0.5	44 ± 17	26 ± 137	0.6 ± 0.3	4.6 ± 5.4
S.5	0-35	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	1.2 ± 0.4	< 0
	35-90	29.4 ±3.0	21.3 ±4.1	50.8 ± 5.2	13.2 ± 0.3	20 ± 4	76 ± 24	0.8 ± 0.3	18.0 ± 1.3
	90-97	7.6 ± 3.0	7.0 ± 3.6	24.6 ± 2.4	3.0 ± 0.7	41 ± 18	335 ± 223	1.5 ± 0.4	10.4 ± 1.3
S.6	0-35	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	1.6 ± 0.3	< 0

Σταθμός	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	λ_d (x 10^{-3} d^{-1})	λ_p (x 10^{-3} d^{-1})	POC/PTh (mmol Bq^{-1})	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})
	35-100	39.0 ±3.2	36.4 ±2.4	41.8 ± 4.1	2.5 ± 0.4	24 ± 3	400 ± 173	2.2 ± 0.4	80.6 ± 8.2
	100-105	2.6 ± 4.0	2.0 ± 2.1	52.3 ± 5.6	9.4 ± 1.1	19 ± 13	106 ± 88	0.6 ± 0.4	1.3 ± 0.7
S.7	0-50	23.3 ± 2.3	21.3 ± 4.3	63.4 ± 6.2	3.3 ± 0.5	16 ± 3	304 ± 164	2.5 ± 0.5	53.3 ± 5.2
	50-100	24.0 ± 2.3	21.1 ± 3.9	60.1 ± 6.2	4.7 ± 0.5	17 ± 3	211 ± 103	1.2 ± 0.5	24.2 ± 2.4
	100-200	43.3 ± 2.6	36.4 ± 3.9	70.2 ± 7.1	6.6 ± 0.5	14 ± 2	152 ± 71	0.8 ± 0.5	27.3 ± 3.6
	200-220	4.6 ± 2.7	4.0 ± 3.3	65.7 ± 7.6	5.0 ± 0.9	15 ± 9	202 ± 189	0.7 ± 0.5	2.8 ± 0.8

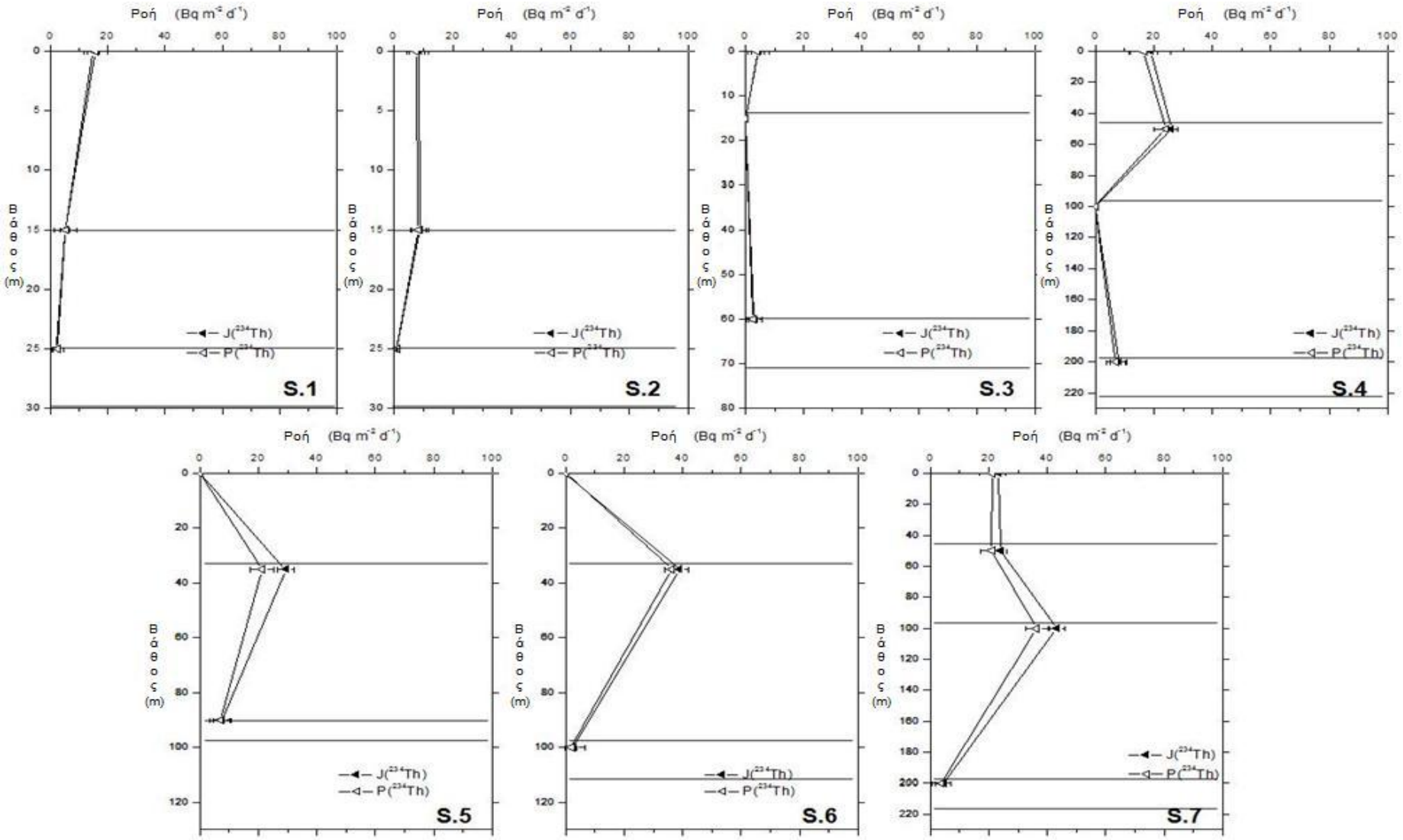
Οι αβεβαιότητες έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους μεταφοράς (uncertainty propagation)

Οι ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), οι ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), οι χρόνοι παραμονής σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), οι χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d), οι σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) και οι ροές του οργανικού άνθρακα είναι < 0 στα βάθη όπου παρατηρείται υπέρβαση της ισορροπίας μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U

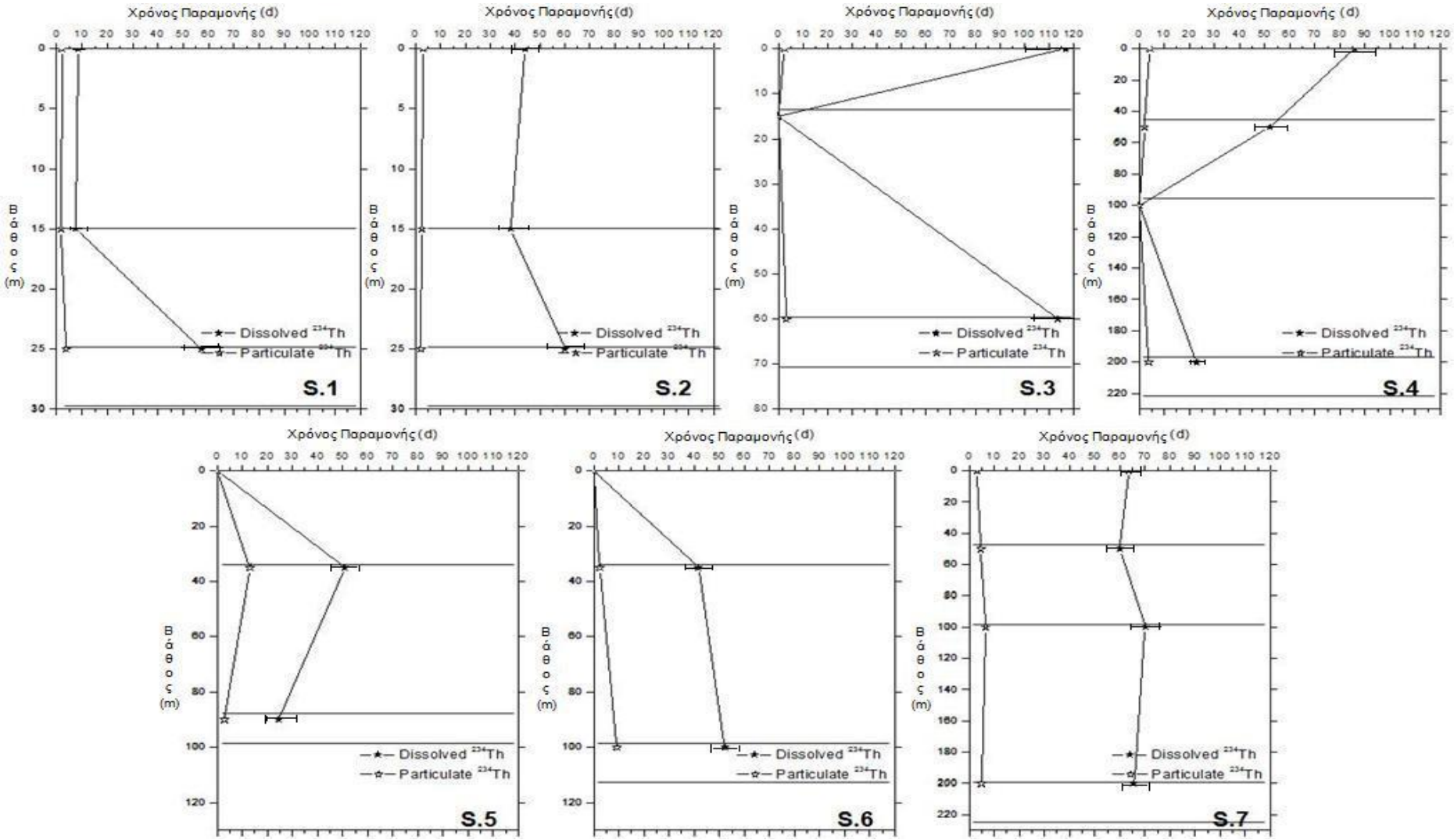
Στην υδάτινη στήλη του σταθμού S.1 οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) κυμαίνονται μεταξύ 2.2 ± 1.1 και 15.0 ± 2.0 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ οι ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) μεταξύ 2.5 ± 2.1 και 15.9 ± 4.1 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.32), τιμές οι οποίες θεωρούνται χαμηλές και χαρακτηριστικές περιοχών χαμηλών βαθών. Σχετικά με τους χρόνους παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), αυτές ποικίλλουν από 1.9 ± 0.5 έως 3.8 ± 1.4 d με μέγιστη τιμή κοντά στον πυθμένα, ενώ οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) κυμαίνονται από 7.7 ± 1.7 έως 57.4 ± 6.3 d (Εικόνα 9.33).

Στο σταθμό S.2 η κατάσταση είναι συγκρίσιμη όσον αφορά στη ροή του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) (0.9 ± 0.1 έως 8.2 ± 2.7 Bq m^{-2} d^{-1}). Οι ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) υπολογίζονται από 0.9 ± 0.2 έως 8.8 ± 2.8 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.32). Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) κυμαίνονται από 2.1 ± 2.4 έως 3.1 ± 0.6 d, ενώ του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) από 38.3 ± 4.3 έως 60.1 ± 6.1 d (Εικόνα 9.33). Το διαλυτό ^{234}Th εμφανίζει μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στη ζώνη του πυθμένα (25 – 30 m), όπου η ροή είναι πολύ χαμηλή.

Στο σταθμό S.3 (Ψυτάλλεια) η ροή του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) κυμαίνεται από αρνητική έως 4.2 ± 2.3 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) από αρνητική έως 4.5 ± 3.8 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.32). Οι αρνητικές ροές προκύπτουν λόγω της υπέρβασης του ^{234}Th (και μάλιστα του διαλυτού) έναντι του ^{238}U, η οποία μάλλον προκύπτει από εκρόφηση ^{234}Th από τα σωματίδια (βλέπε εξήγηση στην παραγραφο 9.3.2). Οι χρόνοι παραμονής των σωματιδίων (τ_p), τα οποία μεταφέρουν ^{234}Th, βρίσκονται στο ίδιο φάσμα τιμών με αυτούς των προηγούμενων τιμών κυμαινόμενοι από αρνητικοί έως 3.4 ± 1.1 d, ενώ του διαλυτού ^{234}Th (τ_d), μέχρι να προσροφηθεί στα σωματίδια, από αρνητικοί έως 116.8 ± 9.8 d (Εικόνα 9.33). Το διαλυτό ^{234}Th παραμένει για πολύ μεγαλύτερο χρόνο στην υδάτινη στήλη, αφού όπως έχει υποτεθεί από το μοντέλο κιβωτίου, που χρησιμοποιήθηκε, η μοναδική διεργασία η οποία συμβαίνει είναι η φυσική και χημική προσρόφηση στα σωματίδια.



Εικόνα 9.32: Ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) προς τα ιζήματα και ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), ανάλογα με την ολοκλήρωση του βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008



Εικόνα 9.33: Χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) και χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια ($\tau_{d,}$) ανάλογα με την ολοκλήρωση του βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008

Στον S.4, η ροή του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) κυμαίνεται από αρνητική έως 24.3 ± 4.1 Bq m^{-2} d^{-1}, ανάλογα με την ολοκλήρωση του βάθους, ενώ ο ρυθμός προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) στα σωματίδια από αρνητικός έως 25.9 ± 2.4 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.32). Οι προκύπτοντες χρόνοι παραμονής υπολογίζονται από αρνητικοί έως 4.5 ± 0.6 d για το σωματιδιακό ^{234}Th (τ_p) και από αρνητικοί έως 85.8 ± 9.4 για το διαλυτό (τ_d) (Εικόνα 9.33). Όπως και προηγουμένως, οι αρνητικές τιμές προκύπτουν εξαιτίας της υπέρβασης του ^{234}Th από την ισορροπία με το ^{238}U. Οι τιμές πάντως είναι απολύτως συγκρίσιμες με αυτές που υπολογίστηκαν για τους προηγούμενους σταθμούς κατά την εν λόγω εποχή.

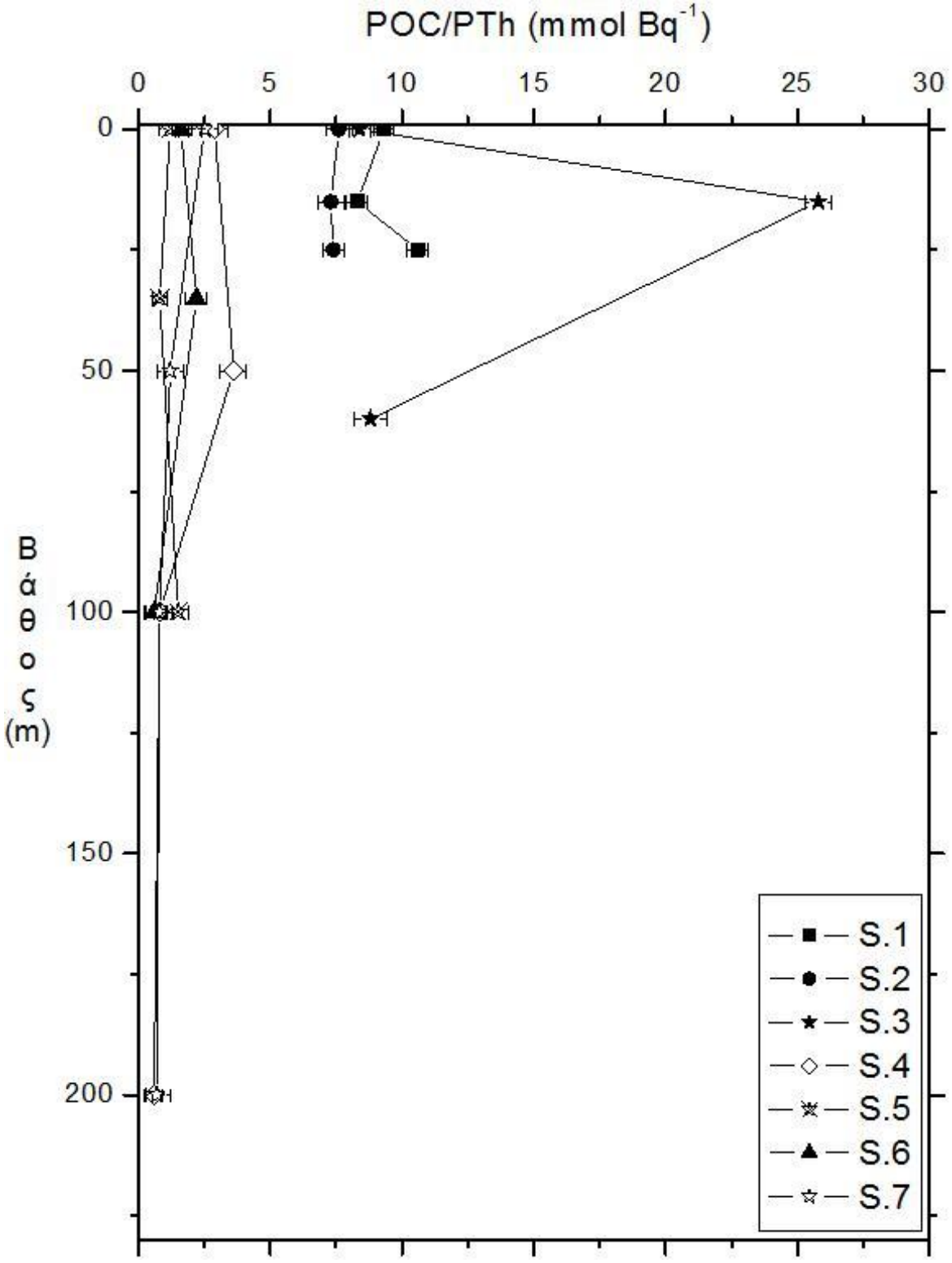
Στο σταθμό S.5 η ροή του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) υπολογίζεται από αρνητική στην επιφάνεια έως 21.3 ±4.1 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ ο ρυθμός προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) στα σωματίδια από αρνητικός έως 29.4 ±3.0 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.32). Οι αρνητικές τιμές στην επιφάνεια υπολογίζονται λόγω υπέρβασης του του ^{234}Th έναντι του ^{238}U, πράγμα το οποίο εξηγείται με βάση την πιθανή μεταφορά διαλυτού ^{234}Th μέσω επιφανειακών ρευμάτων από γειτνιάζουσες περιοχές (βλέπε εξήγηση στην παραγραφο 9.3.2). Οι χρόνοι παραμονής των σωματιδίων (τ_p), τα οποία μεταφέρουν ^{234}Th, κυμαίνονται από αρνητικοί έως 13.2 ± 0.3 d, ενώ του διαλυτού ^{234}Th (τ_d), μέχρι να προσροφηθεί στα σωματίδια, από αρνητικοί έως 50.8 ± 5.2 d (Εικόνα 9.33).

Στον S.6 ο P_{Th} είναι πάλι αρνητικός στην επιφάνεια και εμφανίζει μέγιστο στη ζώνη από 35 – 90 m (36.4 ±2.4 Bq m^{-2} d^{-1}) ενώ το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και για το J_{Th}, (μέγιστη τιμή 39.0 ±3.2 Bq m^{-2} d^{-1} στην ίδια ζώνη) (Εικόνα 9.32). Όσον αφορά στους χρόνους παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (τ_p και τ_d) κυμαίνονται από αρνητικοί έως 9.4 ± 1.1 d και από αρνητικοί έως 52.3 ± 5.6 d, αντίστοιχα (Εικόνα 9.33).

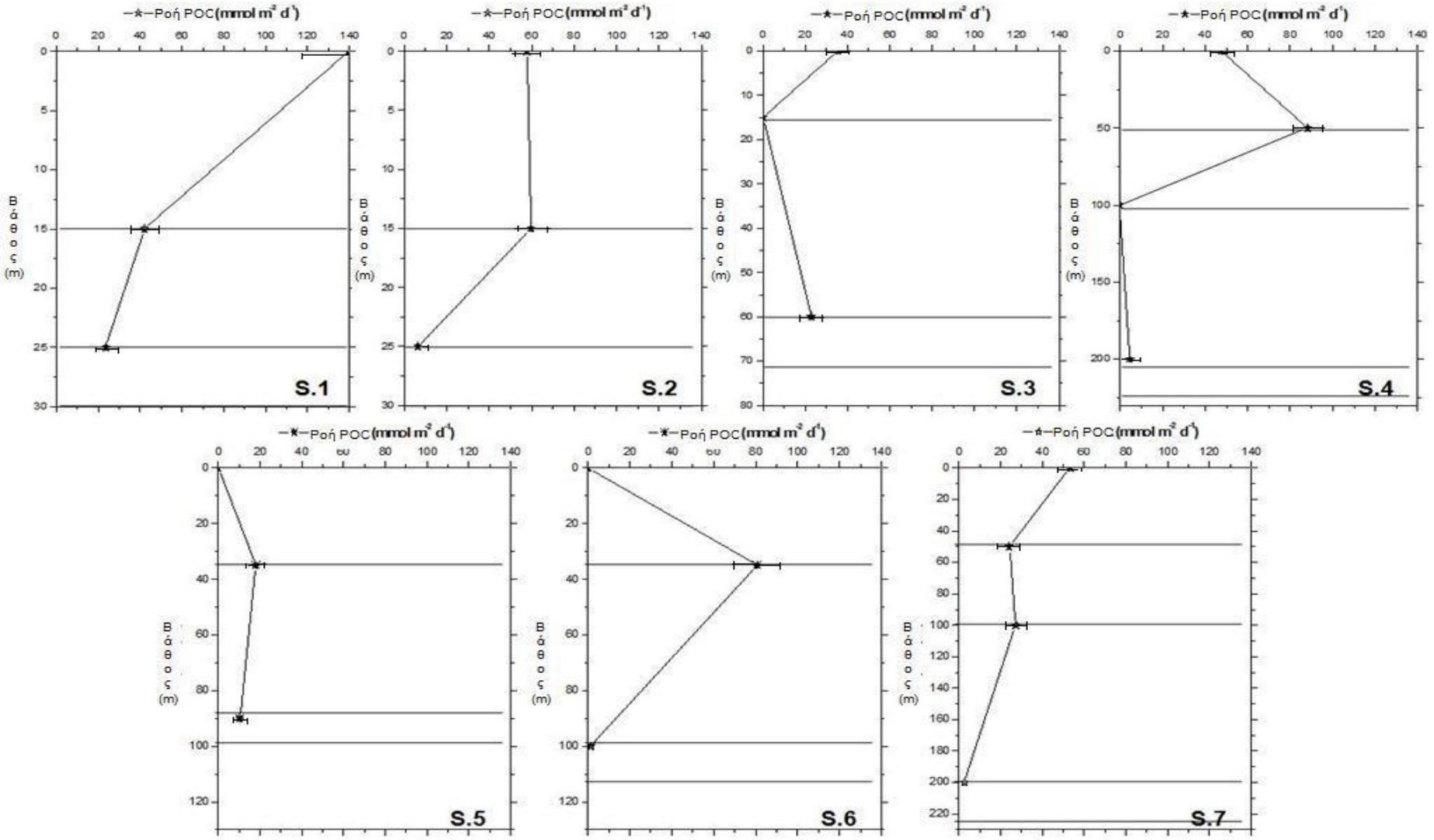
Τέλος, στο σταθμό S.7 οι τιμές της ροής του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) υπολογίζονται μεταξύ 4.0 ± 3.3 και 36.4 ± 3.9 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ του ρυθμού προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) στα σωματίδια μεταξύ 4.6 ± 2.7 και 43.3 ± 2.6 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.32). Οι χρόνοι παραμονής των σωματιδίων (τ_p) είναι μεταξύ 3.3 ± 0.5 και 6.6 ± 0.5 d, ενώ του διαλυτού ^{234}Th (τ_d) μεταξύ 60.1 ± 6.2 και 70.2 ± 7.1 d (Εικόνα 9.33).

Στην Εικόνα 9.34 απεικονίζεται ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο του 2008. Όπως ειπώθηκε, ο λόγος μειώνεται σε σχέση με το βάθος, λόγω απωλειών σε άνθρακα. Πράγματι, αυτό φαίνεται να συμβαίνει σε όλους τους σταθμούς εκτός των S.1, S.2 και S.3 για λόγους που

αναφέρθηκαν προηγούμενα. Συνεπώς, ο λόγος POC/PTh είναι αυξημένος στους εν λόγω σταθμούς, εξαιτίας των αυξημένων συγκεντρώσεων POC.



Εικόνα 9.34: Ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων στους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο του 2008



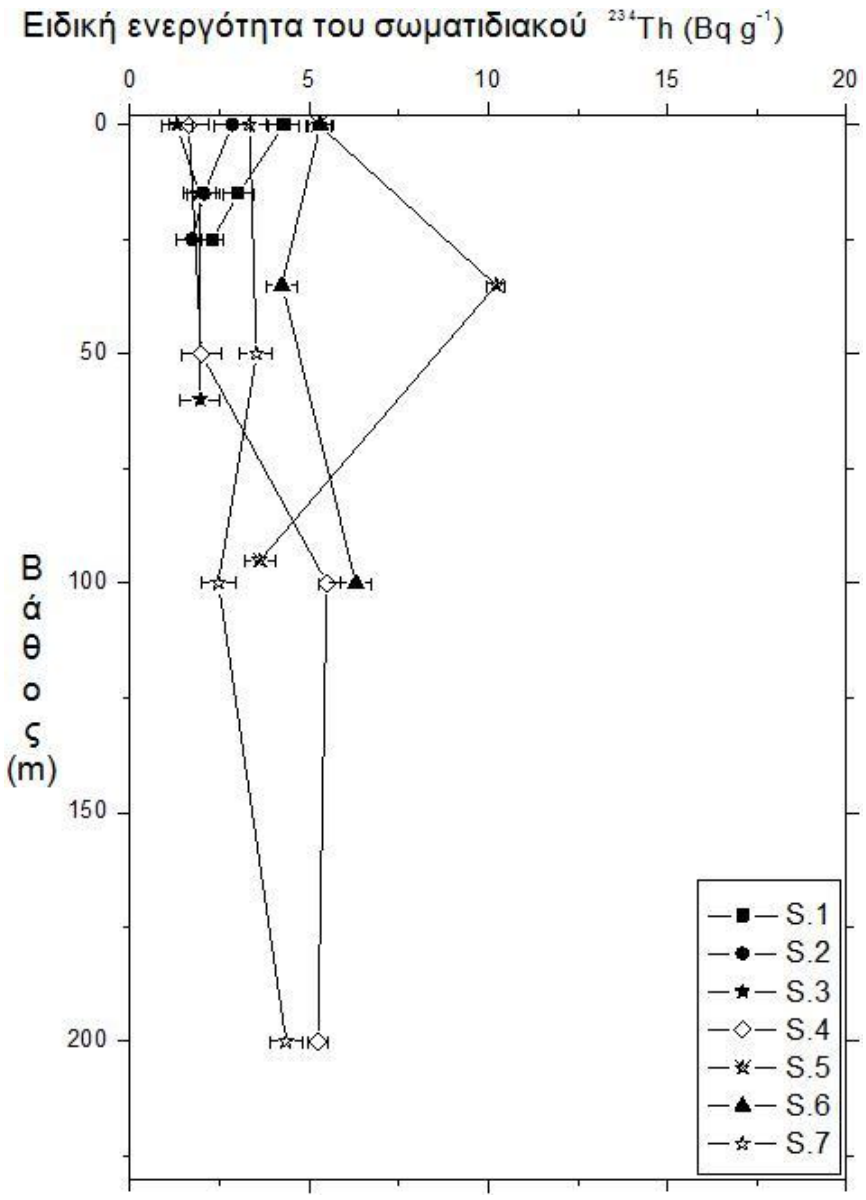
Εικόνα 9.35: Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού οργανικού άνθρακα ανάλογα με την ολοκλήρωση βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008

Οι υπολογισμένες ροές σωματιδιακού οργανικού άνθρακα ανάλογα με την ολοκλήρωση βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008 φαίνονται στην Εικόνα 9.35. Οι ροές των σωματιδίων που μεταφέρουν οργανικές ενώσεις σε μεγαλύτερα βάθη της υδάτινης στήλης κυμαίνονται από αρνητικές (όπου το ^{234}Th υπερβαίνει το ^{238}U) έως 139.6 ± 12.1 mmol m^{-2} L^{-1}. Γενικά, υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα επιφανειακά και μεσαία στρώματα, όπου οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) είναι υψηλές. Ενας άλλος λόγος μπορεί να είναι λόγω της ολοκλήρωσης ως προς το βάθος, η οποία είναι μεγάλη σε αυτά τα στρώματα και μικρότερη στις ζώνες του πυθμένα.

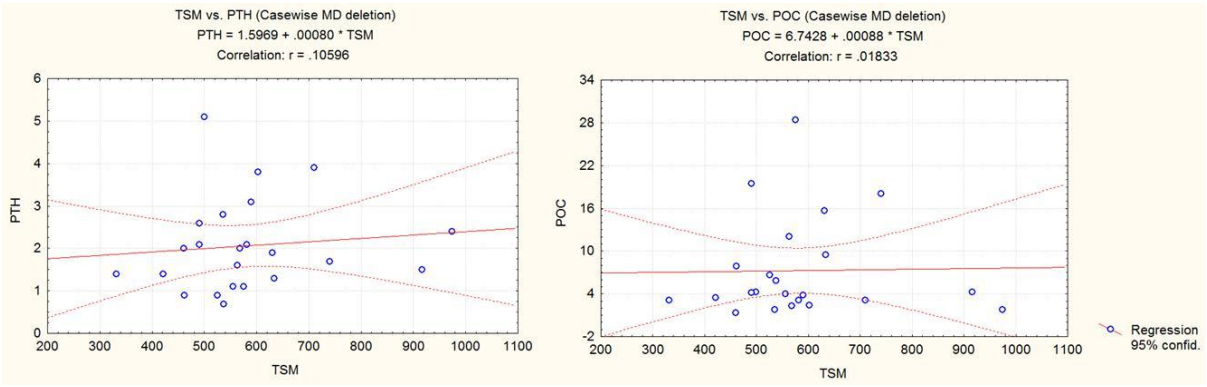
9.3.4 Συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) το φθινόπωρο 2008

Οι κατακόρυφες κατανομές της ειδικής ενεργότητας του ^{234}Th απεικονίζονται στην Εικόνα 9.36. Το φθινόπωρο του 2008 δεν παρατηρούνται απότομες μειώσεις της ειδικής ενεργότητας του σωματιδιακού ^{234}Th στους περισσότερους και άρα επαναδιάλυση του ^{234}Th από τα βυθιζόμενα σωματίδια[295]. Μικρή επαναδιάλυση μπορεί να συμβαίνει στους σταθμούς S.1, S.2 και S.5.

Στην Εικόνα 9.37 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων σωματιδιακού ^{234}Th και συγκεντρώσεων ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM), συγκεντρώσεων σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) και συγκεντρώσεων ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM). Όπως προκύπτει, δε φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) με την ολική αιωρούμενη ύλη (TSM) ($R = 0.11$, $P = 0.63$ και $R = 0.02$, $P = 0.93$, αντίστοιχα). Συνεπώς, ο κύκλος του σωματιδιακού ^{234}Th και του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) δεν φαίνεται να επηρεάζονται από τις συγκεντρώσεις της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) στην περιοχή την εν λόγω εποχή. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων σωματιδιακού ^{234}Th και των συγκεντρώσεων POC.



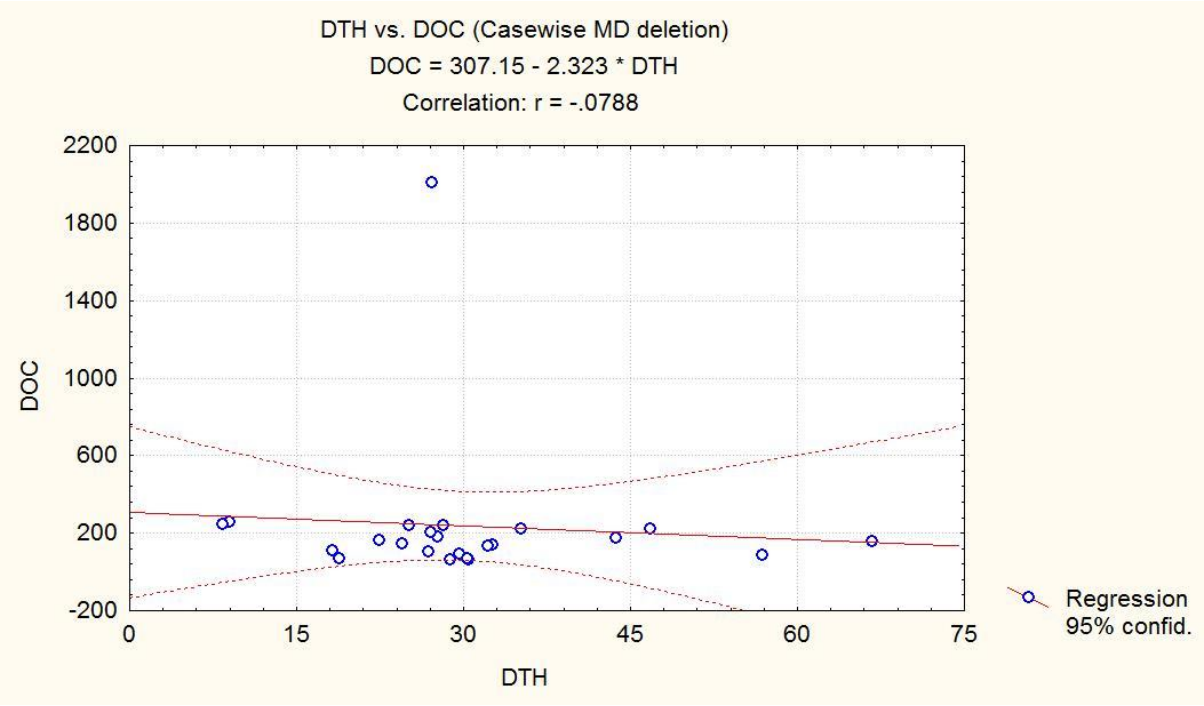
Εικόνα 9.36: Ειδική ενεργότητα συναρτήσει του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο του 2008



Εικόνα 9.37: Συσχέτιση συγκεντρώσεων σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) με την ολική αιωρούμενης ύλης (TSM) το φθινόπωρο του 2008

9.3.5 *Συσχέτιση μεταξύ διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το φθινόπωρο 2008*

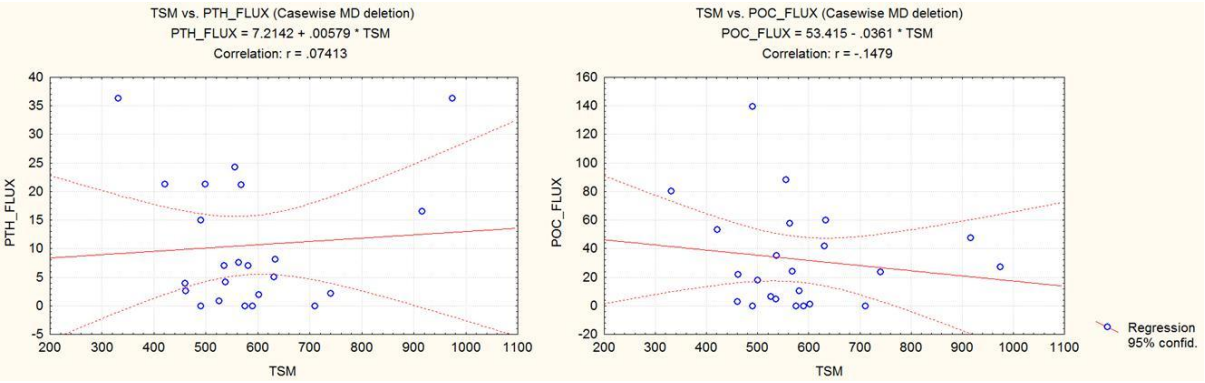
Για να εξακριβωθεί ο ρόλος των κολλοειδών στη μεταφορά του διαλυτού ^{234}Th και του DOC εξετάζεται η ενδεχόμενη συσχέτιση τους. Στην Εικόνα 9.38 φαίνεται ότι οι τιμές DOC ακολουθούν τις τιμές του διαλυτού ^{234}Th, αν και ο συντελεστης συσχέτισης είναι χαμηλός (R = - 0.08, P = 0.72), επηρεαζόμενος από την ακραία τιμή DOC. Αν αυτή απορριφθεί τότε ο συντελεστής είναι R = 0.73 (P = 0.58).



Εικόνα 9.38: Συσχέτιση συγκεντρώσεων διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το φθινόπωρο 2008

9.3.6 *Συσχέτιση μεταξύ ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το φθινόπωρο 2008*

Παρακάτω (Εικόνα 9.39), εξετάζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και της ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή του σωματιδιακού οργανικού C (ροή POC) με σκοπό να εξαχθούν συμπεράσματα για το αν η δυναμική των σωματιδίων το φθινόπωρο του 2008 ακολουθεί την κατανομή της TSM. Αυτό δε συμβαίνει αφού οι συντελεστές συσχέτισης είναι πολύ χαμηλοί (R = 0.07, P = 0.74 και R = - 0.15, P = 50, αντίστοιχα).



Εικόνα 9.39: Συσχέτιση ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το φθινόπωρο 2008

9.3.7 Συμπεράσματα από τη δειγματοληψία του φθινοπώρου 2008

- *Η υδάτινη στήλη των σταθμών του Κόλπου της Ελευσίνας (S.1 και S.2) είναι ομοιογενής. Στο σταθμό S.3 το θερμοκλινές υφίσταται ακόμη στα 35 m, εξαιτίας των συνεχόμενων εκροών από τη μονάδα της Ψυτάλλειας. Στους υπόλοιπους σταθμούς (S.4, S.5, S.6 και S.7) το θερμοκλινές έχει καταρρεύσει και τα υψηλής πυκνότητας ύδατα της περιοχής έχουν αρχίσει να καταβυθίζονται σε μεγαλύτερα βάθη.*
- *Οι συγκεντρώσεις της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) κυμαίνονται μεταξύ 331 – 974 mg L^{-1}, είναι αυξημένες στις μεσαίες ζώνες των σταθμών S.2, S.3, S.4 και S.7 και στον πυθμένα των σταθμών S.1, S.5 και S.6. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα ως αποτέλεσμα της καταβύθισης των πυκνότερων επιφανειακών υδάτων μετά την κατάρρευση του θερμοκλινούς και της μικρής επίδρασης της στεριάς, αφού ακόμη δεν παρατηρούνται έντονα φαινόμενα βροχοπτώσεων.*
- *Οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) κυμαίνονται μεταξύ 1.4 – 28.4 μmol C L^{-1}, είναι υψηλές στους σταθμούς S.1, S.2 και S.3 (5.9 – 28.4 μmol C L^{-1}), σε σχέση με τιμές από τη βιβλιογραφία για παρόμοιες ή και για την εν λόγω περιοχή. Στους υπόλοιπους σταθμούς (S.4, S.5, S.6 και S.7) οι τιμές είναι αρκετά χαμηλότερες (1.4 – 4.3 μmol C L^{-1}). Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC), αυτές κυμαίνονται μεταξύ 65 – 2013 μmol C L^{-1} και είναι πολύ υψηλές σε όλους τους σταθμούς του Σαρωνικού Κόλπου και Κόλπου της Ελευσίνας.*
- *Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του ^{137}Cs κυμαίνονται μεταξύ 2.0 ± 0.1 και 6.5 ± 0.1 Bq m^{-3}, είναι αυξημένες στον πυθμένα των σταθμών S.1, S.2, S.4, S.5, και S.7, εξαιτίας της μεταφοράς των πυκνότερων υδάτων της στήλης σε μεγαλύτερα βάθη μετά*

την κατάρρευση του θερμοκλινούς. Επαναδιάλυση από τα ιζήματα είναι λιγότερο πιθανή διεργασία. Στους υπόλοιπους σταθμούς (S.3, και S.6) οι μέγιστες τιμές ^{137}Cs εμφανίζονται στην επιφάνεια και μειώνονται σε σχέση με το βάθος. Οι τιμές του ^{137}Cs βρίσκονται στο χαμηλότερο επίπεδο τείνοντας στις συγκεντρώσεις της προ Chernobyl εποχής, ενώ ^{137}Cs σε σωματιδιακή μορφή δεν ανιχνεύθηκε.

- *Υπάρχει ισχυρή απόκλιση από την ισορροπία μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U στην υδάτινη στήλη των σταθμών S.1, S.2 και S.7 και άρα ροή των. Το ολικό ^{234}Th υπερβαίνει το ^{238}U στις μεσαίες ζώνες των σταθμών S.3 (15 m) και S.4 (100 m), αλλά η υπέρβαση αυτή οφείλεται στο διαλυτό ^{234}Th και άρα πιθανόν αυτό να συμβαίνει εξαιτίας της μεταφοράς των πυκνότερων υδάτων σε μεγαλύτερα βάθη ή σε φαινόμενα μεταφοράς ή διάχυσης διαλυτού ^{234}Th από άλλα βάθη ή περιοχές της υδάτινης στήλης. Υπέρβαση της ισορροπίας στην επιφάνεια των σταθμών S.5 και S.6 προκαλείται πιθανότατα από φαινόμενα επιφανειακής μεταφοράς λόγω ρευμάτων, αφού η υπέρβαση οφείλεται στο διαλυτό ^{234}Th.*
- *Οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th προς τα ιζήματα και οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα σωματίδια εμφανίζουν υψηλές τιμές (από αρνητικές έως 6.4 ± 3.9 Bq m^{-2} d^{-1} και από αρνητικές έως 43.3 ± 2.6 Bq m^{-2} d^{-1}, αντίστοιχα), αλλά συγκρίσιμες με αυτές που παρατηρήθηκαν το καλοκαίρι. Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th στην υδάτινη στήλη είναι χαμηλοί (από αρνητικοί έως 13.2 ± 0.3 d) αφού τα σωματίδια καθιζάνουν γρήγορα, ενώ του διαλυτού ^{234}Th υψηλότεροι (από αρνητικοί έως 116.8 ± 0.8 d).*
- *Οι ροές του POC προς τις βαθύτερες ζώνες είναι υψηλότερες (από αρνητικές έως 139.6 ± 0.1 mmol m^{-2} L^{-1}) από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για διάφορες περιοχές, όπως πχ. σε πιο σταθερά περιβάλλοντα ανοικτών θαλασσών ή ωκεανών.*
- *Η χαμηλή συσχέτιση μεταξύ TSM και σωματιδιακού ^{234}Th (R = 0.11) και TSM και POC (R = 0.18) δείχνει ότι η μεταφορά του σωματιδιακού ^{234}Th και POC στα βαθύτερα στρώματα το καλοκαίρι δεν ελέγχεται από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων της υδάτινης στήλης.*
- *Μικρή επαναδιάλυση μπορεί να συμβαίνει στους σταθμούς S.1 και S.5, εξαιτίας της απότομης μείωσης της ειδικής ενεργότητας του ^{234}Th στις πυθμιαίες ζώνες των σταθμών.*
- *Υπάρχει χαμηλή συσχέτιση μεταξύ DOC και διαλυτού ^{234}Th (R = - 0.08), γεγονός που οφείλεται σε μια ακραία τιμή. Οι υπόλοιπες τιμές δείχνουν καλή συσχέτιση (R = 0.73) και άρα τα κολλοειδή διαδραματίζουν κάποιο ρόλο στον κύκλο του DOC και διαλυτού ^{234}Th.*

- *Οι χαμηλές συσχετίσεις (R = 0.07 και R = - 0.15) μεταξύ TSM και ροή PTh και μεταξύ TSM και ροή POC, αντίστοιχα, δείχνουν ότι η δυναμική των σωματιδίων στην περιοχή την εν λόγω εποχή (καλοκαίρι 2008) δεν επηρεάζεται από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων.*

9.4 ΧΕΙΜΩΝΑΣ 2009 (21, 29/01/2009 ΚΑΙ 3, 4/02/2009)

9.4.1 Φυσικοχημικές παράμετροι, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας (DOC, POC) το χειμώνα 2009

Οι σταθμοί δειγματοληψίας και οι συντεταγμένες τους, τα βάθη στα οποία ελήφθησαν τα δείγματα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υδάτων των σταθμών η TSM και ο DOC και POC φαίνονται στον Πίνακας 9.9 Η TSM απεικονίζεται στην Εικόνα 9.41 και οι συγκεντρώσεις DOC και POC στην Εικόνα 9.42.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.40 η υδάτινη στήλη των σταθμών δειγματοληψίας είναι αναμεμιγμένη το χειμώνα 2009, εξαιτίας των έντονων καιρικών φαινομένων. Ακόμη και ο σταθμός S.3, η στήλη του οποίου βρέθηκε στρωματοποιημένη κατά τη διάρκεια του χειμώνα 2007, λόγω επίδρασης των γλυκών υδάτων, φαίνεται να είναι πλήρως ομοιογενής το χειμώνα 2009.

Όσον αφορά στη συγκέντρωση της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) (Εικόνα 9.41), οι τιμές παρουσιάζουν ελάχιστο, πράγμα το οποίο δείχνει ότι δεν υπάρχει ακόμα έντονη επίδραση από τη στεριά, μέσω μηχανισμών διαβρωσης και μεταφοράς φερτών υλικών, εξαιτίας των βροχοπτώσεων. Υψηλότερες τιμές TSM εμφανίζονται στο κέντρο του Κόλπου της Ελευσίνας (S.1) και στο σταθμό της Ψυτάλλειας (S.3) σε βάθος 15 m, χαμηλότερες στους σταθμούς S.5 και S.6, ενώ στους υπόλοιπους (S.1, S.4 και S.7) οι τιμές βρίσκονται στο χαμηλότερο φάσμα.

Σχετικά με τον οργανικό άνθρακα, τόσο το σωματιδιακό, όσο και το διαλυτό κλάσμα (POC, DOC) εμφανίζουν χαμηλές τιμές χωρίς ακραίες συγκεντρώσεις, όπως συνέβαινε στις προηγούμενες εποχές, που εξετάστηκαν (< LOD έως 11.2 μmol C L^{-1} για POC, < LOD έως 433 μmol C L^{-1} για DOC). Ο DOC παρουσιάζει μέγιστο στη μεσαία και την πυθμιαία ζώνη του σταθμού S.6. Στους σταθμούς S.2 και S.3 μειώνεται σε σχέση με το βάθος, ενώ στους S.4 και S.7 εμφανίζει μια αυξημένη τιμή στα μεσαία βάθη της στήλης

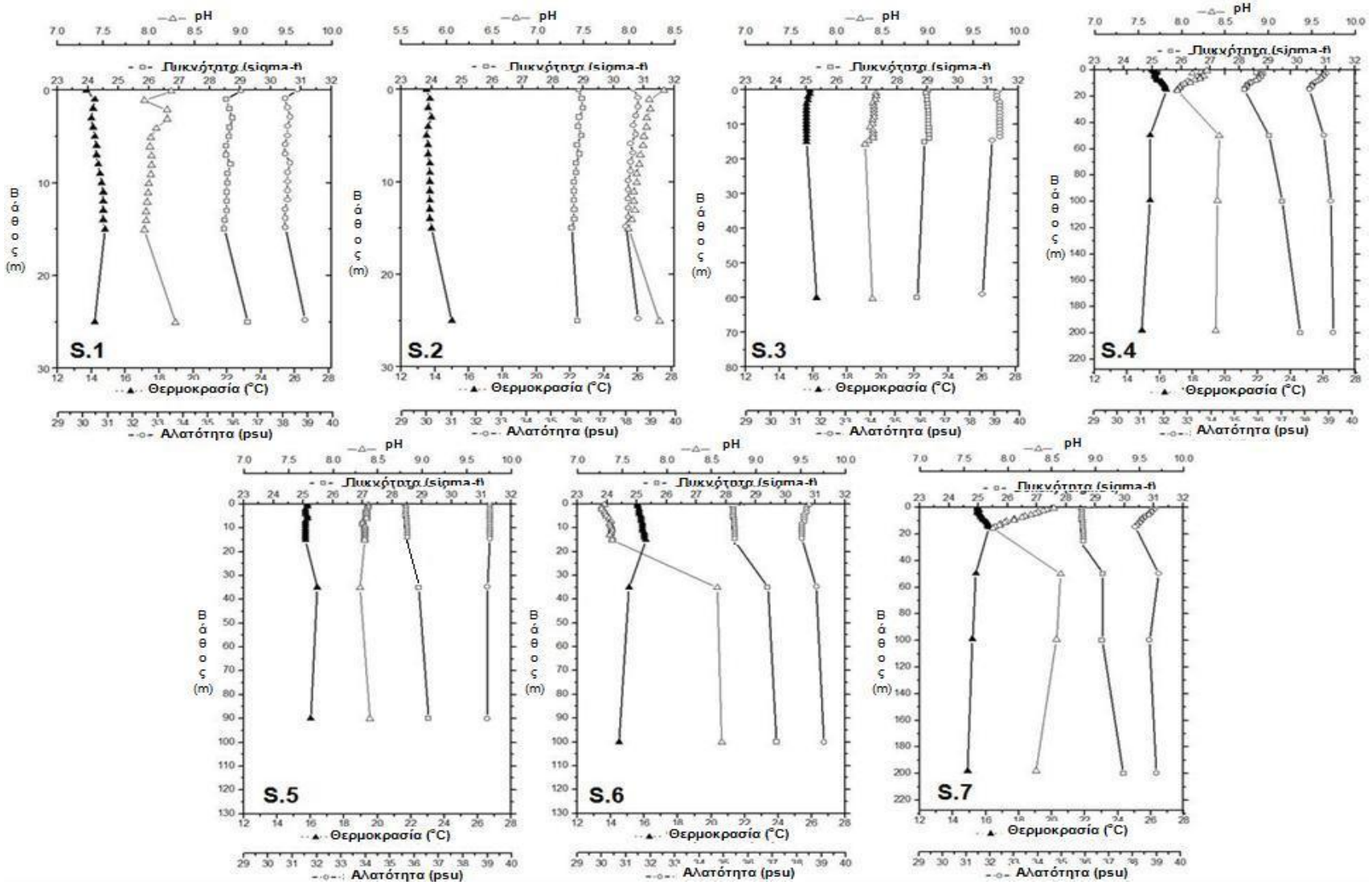
και μειώνεται στα βάθη του πυθμένα με τιμές κάτω του ορίου ανίχνευσης. Τέλος, στους σταθμούς S.1 και S.5 αυξάνεται σε σχέση με το βάθος.Ο POC εμφανίζει ακριβώς την ίδια κατανομή στον σταθμό S.6 με μέγιστες συγκεντρώσεις σε βαθύτερες ζώνες, ίδιες κατανομές στους S.4 και S.7 με ένα μέγιστο στα μεσαία στρώματα και μείωση μέχρι κάτω του ορίου ανίχνευσης και παρόμοιες κατάνομές στους υπόλοιπους σταθμούς (S.1, S.2, S.3 και S.5) (Εικόνα 9.42).

Πίνακας 9.10: Σταθμοί δειγματοληψίας, συντεταγμένες, βάθη, φυσικοχημικές ιδιότητες, ολική αιωρούμενη ύλη (TSM), διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός C (DOC, POC) το χειμώνα 2009

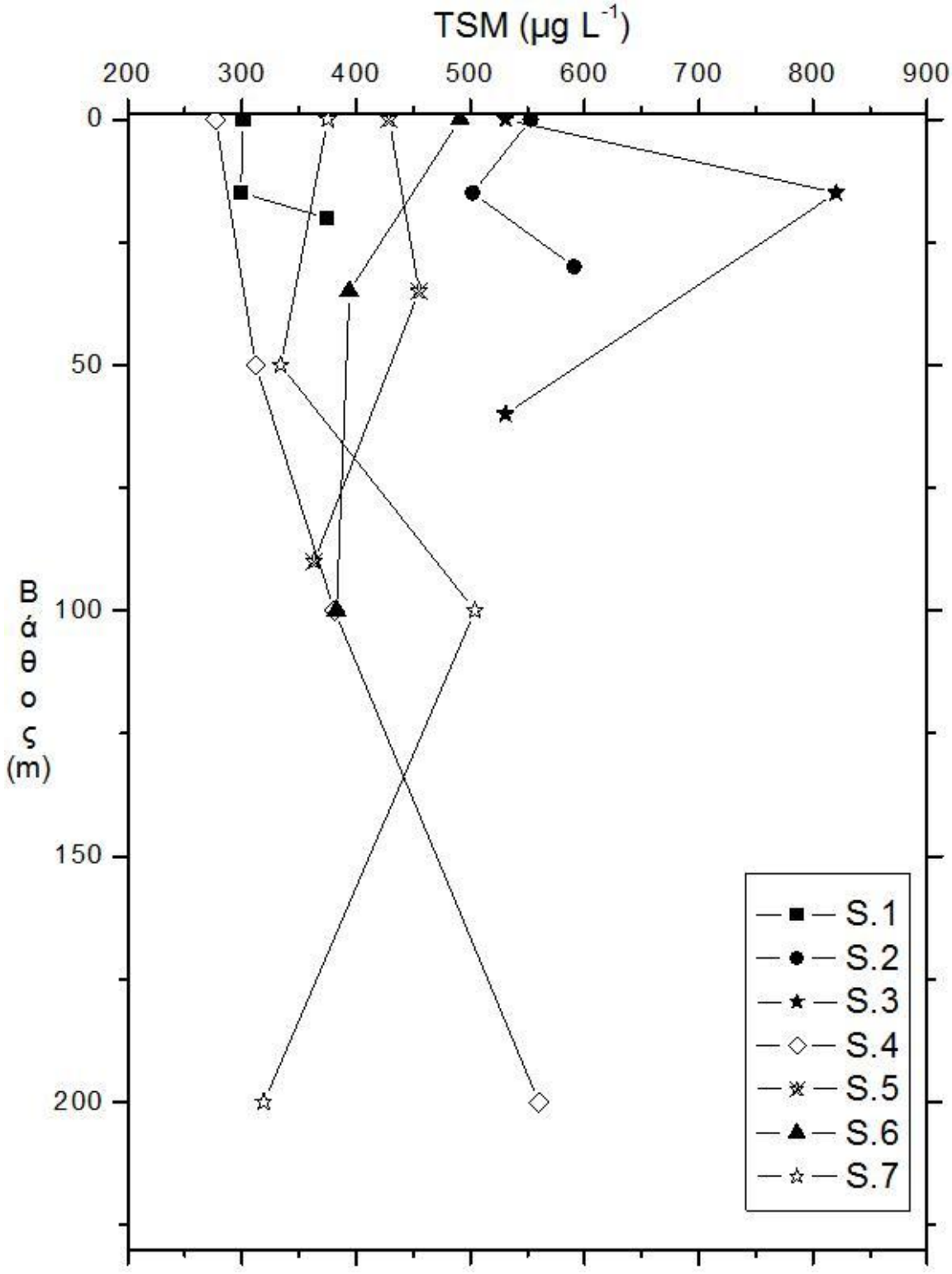
Σταθμός	Συντεταγμένες	Βάθος (m)	Αλατότητα (psu)	Θερμοκρασία (^oC)	pH	Πυκνότητα (Kg m^{-3})	TSM (μg L^{-1})	DOC (μmol C L^{-1})	POC (μmol C L^{-1})
S.1	N38 00.579 E23 32.285	0	38.6	13.7	8.24	1029.04	301	125	8.5
		15	38.1	14.8	7.95	1028.48	299	133	7.8
		20	38.9	14.2	8.29	1029.25	374	142	7.9
S.2	N37 58.083 E23 26.100	0	38.3	13.5	8.38	1028.85	553	242	8.9
		15	38.0	13.8	7.99	1028.62	502	108	7.5
		20	38.5	15.0	8.33	1028.81	591	75	5.6
S.3	N37 55.108 E23 35.294	0	39.2	15.8	8.43	1029.03	531	283	9.1
		15	38.9	15.6	8.31	1028.91	820	242	7.7
		60	38.5	16.2	8.39	1028.66	531	200	6.2
S.4	N37 53.455 E23 09.335	0	38.6	15.5	8.29	1028.64	277	83	5.1
		50	38.8	15.4	8.43	1029.04	312	283	9.8
		100	39.1	15.4	8.41	1029.49	381	67	4.8
		200	39.2	14.9	8.39	1030.12	560	< 42	< 1
S.5	N37 51.287 E23 33.372	0	39.1	15.8	8.39	1028.95	429	192	7
		35	39.0	16.4	8.30	1028.89	455	200	7.8
		100	39.0	16.0	8.41	1029.22	363	258	8.5
S.6	N37 39.124 E23 27.136	0	38.5	15.6	7.30	1028.54	491	83	3.1

Σταθμός	Συντεταγμένες	Βάθος (m)	Αλατότητα (psu)	Θερμοκρασία (^oC)	pH	Πυκνότητα (Kg m^{-3})	TSM (μg L^{-1})	DOC (μmol C L^{-1})	POC (μmol C L^{-1})
		35	38.8	15.1	8.56	1029.40	394	433	11.2
		100	39.1	14.5	8.61	1029.70	383	383	9.6
S.7	N37 42.232 E23 38.625	0	39.0	15.5	8.52	1028.95	375	242	8.9
		50	39.1	15.4	8.60	1029.27	334	225	8.5
		100	38.7	15.2	8.55	1029.23	504	308	9
		200	39.0	14.9	8.32	1029.97	319	< 42	< 1

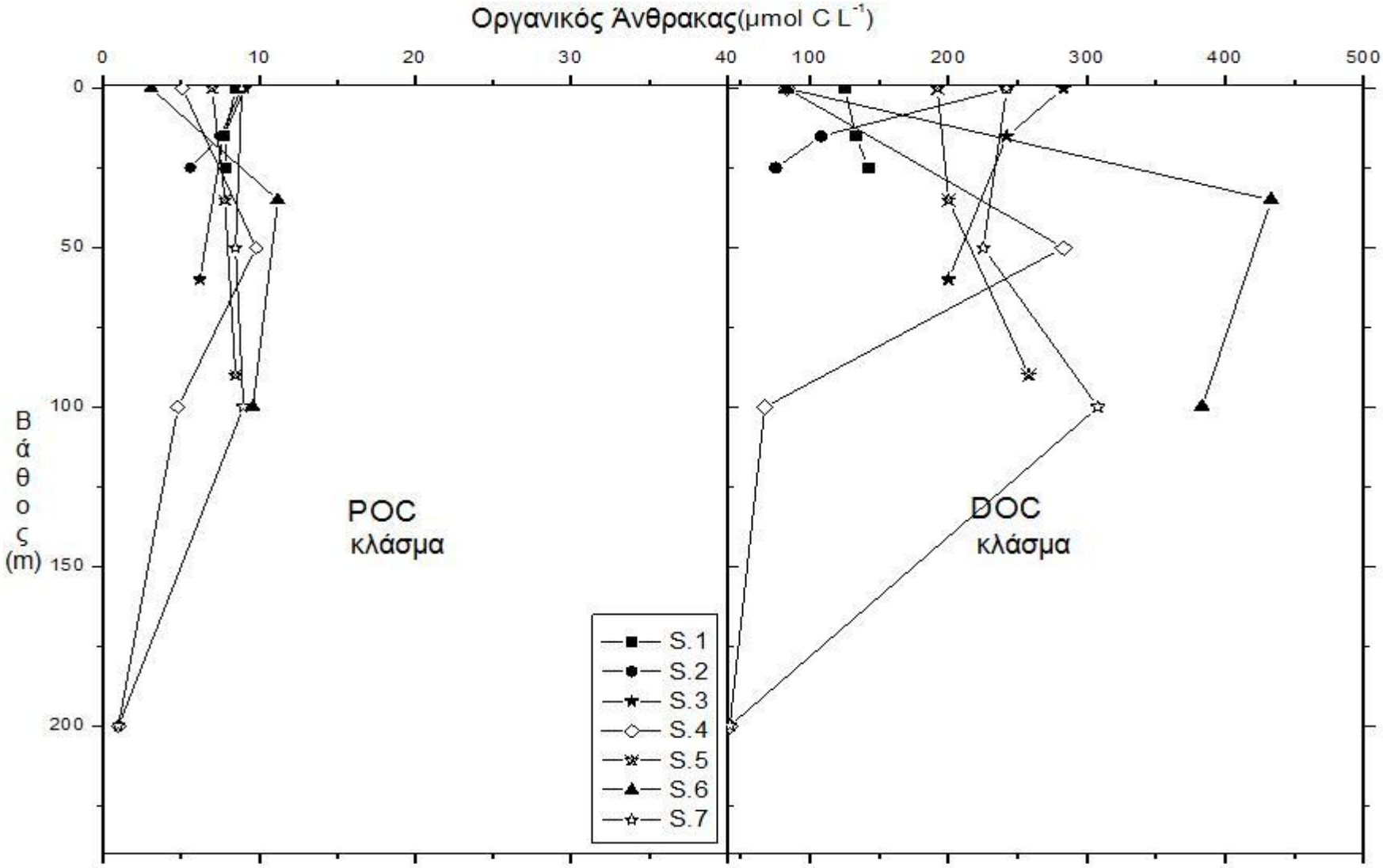
Οι αβεβαιότητες των τιμών έχουν παραληφθεί, διότι οι επί % αβεβαιότητες του πολυμέτρου YSI 53 για τη μέτρηση των παραμέτρων του ύδατος, του ζυγού ακριβείας, του αναλυτή TOC και του στοιχειακού αναλυτή είναι μικρότερες απο 1.



Εικόνα 9.40: Οι φυσικοχημικές παράμετροι της περιοχής μελέτης ως συνάρτηση του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2009



Εικόνα 9.41: Η ολική αιωρούμενη ύλη συναρτήσει του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2009



Εικόνα 9.42: Συγκεντρώσεις σωματιδιακού και διαλυτού οργανικού άνθρακα (POC, DOC) συναρτήσει του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2009

9.4.2 Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού κλάσματος των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th, του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U και συντελεστές διασποράς ^{234}Th το χειμώνα 2009

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U φαίνονται στον Πίνακας 9.11. Η κατακόρυφη κατανομή του διαλυτού ^{137}Cs απεικονίζεται στην Εικόνα 9.43, ενώ το ^{234}Th και το υπολογισμένο από την αλατότητα ^{238}U στην Εικόνα 9.44.

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του ^{137}Cs κυμαίνονται σε πολύ χαμηλές τιμές, μεταξύ 1.5 ± 0.1 και 3.4 ± 0.1 Bq m^{-3}. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.43 το ^{137}Cs μειώνεται όσο το βάθος αυξάνει στους σταθμούς S.1, S.2 και S.7, παραμένει σταθερό στους σταθμούς S.3, S.4 και S.5, ενώ αυξάνεται κυρίως στον πυθμένα του σταθμού S.6. Αν παρατηρήσει κανείς τον σταθμό S.6 μπορεί να σχολιάσει πως η πυκνότητα αυξάνεται στην πυθμιαία ζώνη, ο οργανικός άνθρακας επίσης, ενώ και η συγκέντρωση ενεργότητας του ^{137}Cs παρουσιάζει μέγιστο εκεί. Συνεπώς, φαίνεται πως κάποιο γεγονός έχει συντελεστεί στον πυθμένα του σταθμού S.6. Αυτό μπορεί να είναι βύθιση της πυκνότερης επιφανειακής ζώνης, η οποία σχηματίστηκε τους καλοκαιρινούς μήνες, μετά την κατάρρευση του θερμοκλινούς συμπαρασύροντας τον οργανικό C και το ^{137}Cs μαζί. Άλλη διεργασία που μπορεί να συμβαίνει είναι επαναιώρηση σωματιδίων με ταυτόχρονη εκρόφηση ^{137}Cs ή επαναδιάλυση του από τα ιζήματα προκαλούμενη από υπόγεια ρεύματα ή από βιοανάδευση.

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του συνολικού ^{234}Th είναι μικρότερες από αυτές του ^{238}U στους σταθμούς S.1, S.2, S.3 (Εικόνα 9.44), οπότε υπολογίζονται θετικές ροές για το σωματιδιακό ^{234}Th προς τα ιζήματα, όπως ακριβώς και ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα σωματίδια, καθώς και θετικοί χρόνοι παραμονής του ^{234}Th στην υδάτινη στήλη. Υπέρβαση από την ισορροπία μεταξύ ολικού ^{234}Th και ^{238}U παρατηρείται στην επιφάνεια του σταθμού S.5 (Εικόνα 9.44), πράγμα το οποίο οφείλεται σε μεταφορά διαλυτού ^{234}Th μέσω επιφανειακών ρευμάτων, δεδομένου ότι ο σταθμός δε είναι κοντά στη στεριά και άρα οι επιδράσεις από αυτή είναι μηδενικές. Υπέρβαση παρατηρείται επίσης στον πυθμένα των σταθμών S.4, S.5, S.6 και S.7 (Εικόνα 9.44), η οποία σίγουρα προκαλείται από το σωματιδιακό ^{234}Th. Συνεπώς, υπάρχει επαναιώρηση

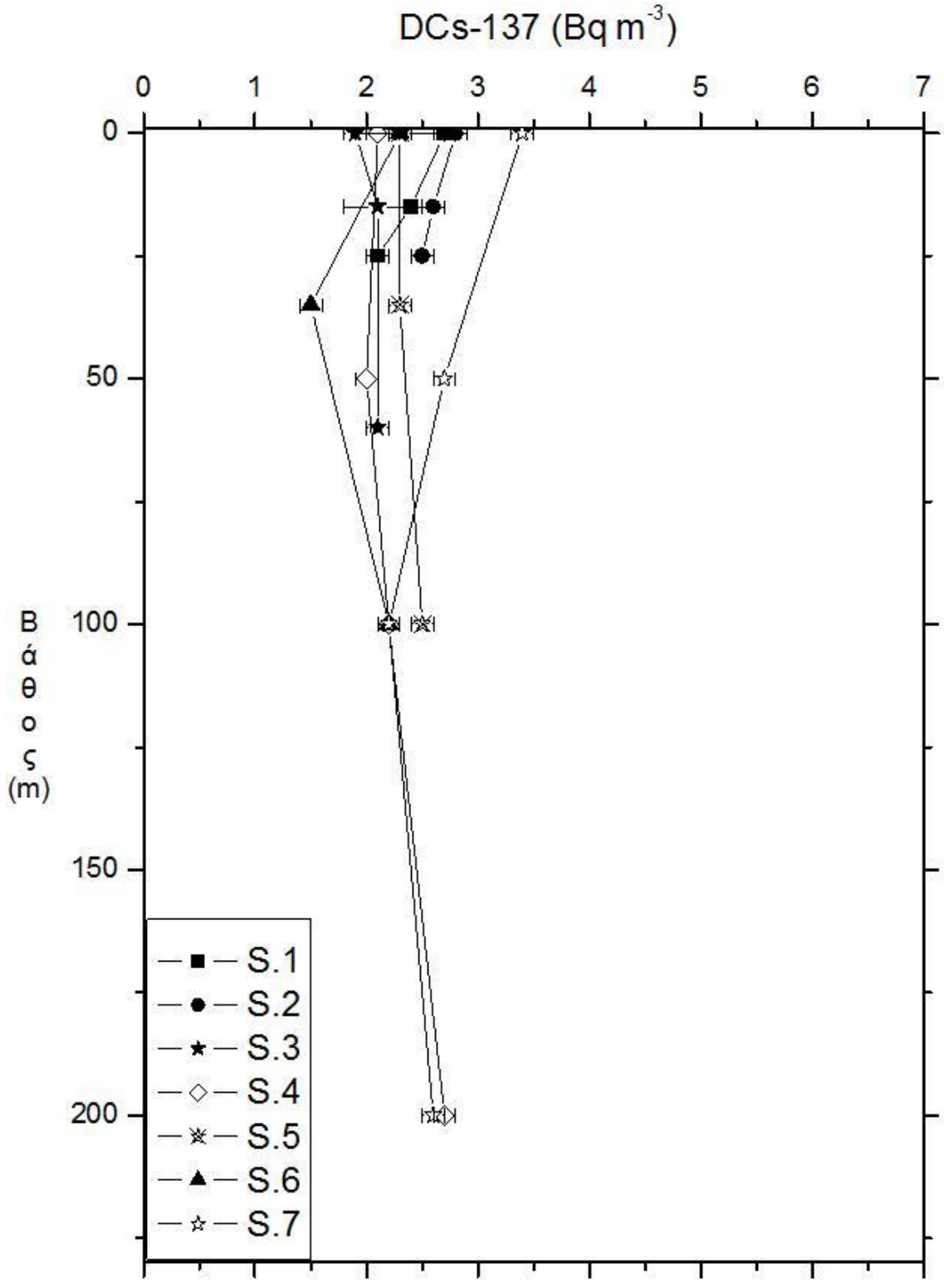
Πίνακας 9.11: Συγκεντρώσεις ενεργότητας σωματιδιακού και διαλυτού ^{137}Cs (PCs-137 και DCs-137), ^{234}Th (PTh-234 και DTh-234), ολικού ^{234}Th (TTh-234) και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U, καθώς και συντελεστές διασποράς του ^{234}Th (K_d) το χειμώνα 2009

Σταθμός	Βάθος (m)	PCs-137 (Bq m^{-3})	DCs-137 (Bq m^{-3})	Αλατότητα (psu)	U-238 (Bq m^{-3})	PTh-234 (Bq m^{-3})	DTh-234 (Bq m^{-3})	TTh-234 (Bq m^{-3})	K_d (x 10^6 mL g^{-1})
S.1	0	n.d.	2.7 ± 0.1	38.6	45.5 ± 0.9	1.4 ± 1.0	17.0 ± 2.2	18.4 ± 2.4	0.28 ± 0.15
	15	n.d.	2.4 ± 0.1	38.1	44.9 ± 0.9	1.6 ± 0.9	15.7 ± 2.1	17.3 ± 2.3	0.34 ± 0.18
	25	n.d.	2.1 ± 0.1	38.9	45.8 ± 0.9	1.8 ± 1.1	9.0 ± 1.9	10.7 ± 2.2	0.52 ± 0.30
S.2	0	n.d.	2.8 ± 0.1	38.3	45.1 ± 0.9	1.3 ± 1.0	7.2 ± 1.9	8.5 ± 2.2	0.32 ± 0.25
	15	n.d.	2.6 ± 0.1	38.0	44.7 ± 0.9	1.6 ± 1.0	12.1 ± 2.2	13.6 ± 2.4	0.26 ± 0.17
	25	n.d.	2.5 ± 0.1	38.5	45.3 ± 0.9	1.9 ± 1.0	13.7 ± 3.5	15.6 ± 3.6	0.23 ± 0.12
S.3	0	n.d.	1.9 ± 0.1	39.2	46.2 ± 1.0	1.8 ± 1.0	33.3 ± 2.8	35.1 ± 2.9	0.10 ± 0.06
	15	n.d.	2.1 ± 0.1	38.9	45.8 ± 0.9	2.0 ± 1.0	33.6 ± 2.6	35.6 ± 2.8	0.07 ± 0.03
	60	n.d.	2.1 ± 0.1	38.5	45.3 ± 0.9	3.0 ± 1.3	42.8 ± 2.7	45.8 ± 3.0	0.16 ± 0.07
S.4	0	n.d.	2.1 ± 0.1	38.6	45.5 ± 0.9	1.6 ± 0.3	37.0 ± 3.8	38.6 ± 3.8	0.15 ± 0.05
	50	n.d.	2.0 ± 0.1	38.8	45.7 ± 0.9	2.0 ± 0.9	32.5 ± 3.1	34.5 ± 3.2	0.20 ± 0.09
	100	n.d.	2.2 ± 0.1	39.1	46.0 ± 1.0	3.8 ± 1.0	22.3 ± 3.4	26.1 ± 3.5	0.45 ± 0.11
	200	n.d.	2.7 ± 0.1	39.2	46.2 ± 1.0	3.7 ± 1.2	43.4 ± 5.6	47.1 ± 5.7	0.20 ± 0.07
S.5	0	n.d.	2.3 ± 0.1	39.1	46.0 ± 1.0	1.7 ± 0.9	49.3 ± 3.3	51.0 ± 3.4	0.08 ± 0.04
	35	n.d.	2.3 ± 0.1	39.0	45.9 ± 0.9	2.1 ± 1.1	24.3 ± 4.0	26.4 ± 4.1	0.19 ± 0.09
	100	n.d.	2.5 ± 0.1	39.0	45.9 ± 0.9	2.9 ± 1.8	43.5 ± 2.5	46.4 ± 3.1	0.22 ± 0.14
S.6	0	n.d.	2.3 ± 0.1	38.5	45.3 ± 0.9	2.9 ± 1.0	22.6 ± 1.5	25.5 ± 1.8	0.26 ± 0.08
	35	n.d.	1.5 ± 0.1	38.8	45.7 ± 0.9	3.5 ± 1.1	23.3 ± 1.5	26.8 ± 1.9	0.38 ± 0.12
	100	n.d.	2.2 ± 0.1	39.1	45.8 ± 1.0	4.1 ± 2.3	44.4 ± 2.0	48.5 ± 3.1	0.26 ± 0.13
S.7	0	n.d.	3.4 ± 0.1	39.0	45.9 ± 0.9	3.0 ± 1.3	32.3 ± 1.4	35.3 ± 2.0	0.25 ± 0.11

Σταθμός	Βάθος (m)	PCs-137 (Bq m^{-3})	DCs-137 (Bq m^{-3})	Αλατότητα (psu)	U-238 (Bq m^{-3})	PTh-234 (Bq m^{-3})	DTh-234 (Bq m^{-3})	TTh-234 (Bq m^{-3})	K_d (x 10^6 mL g^{-1})
	50	n.d.	2.7 ± 0.1	39.1	46.0 ± 1.0	2.0 ± 0.3	32.8 ± 2.0	34.8 ± 2.1	0.18 ± 0.03
	100	n.d.	2.2 ± 0.1	38.7	45.6 ± 0.9	2.2 ± 1.5	27.9 ± 7.2	30.1 ± 7.4	0.15 ± 0.09
	200	n.d.	2.6 ± 0.1	39.0	45.9 ± 0.9	3.9 ± 1.1	43.4 ± 4.5	47.3 ± 4.6	0.33 ± 0.10

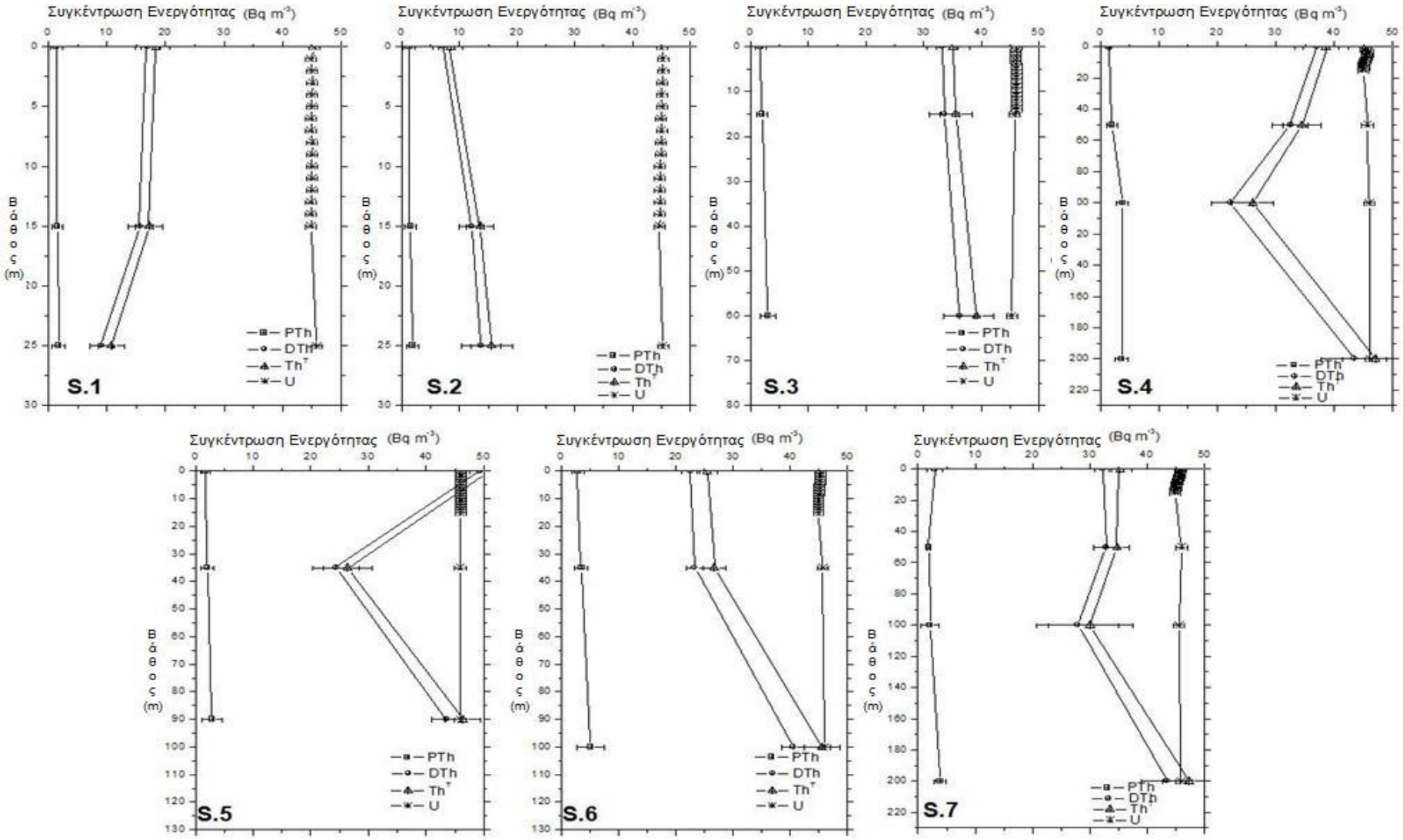
n.d. (not determined) δεν προσδιορίστηκε

Οι αβεβαιότητες έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους μεταφοράς (uncertainty propagation)



Εικόνα 9.43: Κατακόρυφη κατανομή του διαλυτού ^{137}Cs στους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2009

σωματιδίων από τα ιζήματα, γεγονός που προκαλεί όλες εκείνες τις αυξημένες τιμές (οργανικού C και διαλυτού ^{137}Cs μέσω εκρόφησης από τα σωματίδια).



Εικόνα 9.44: Κατακόρυφες κατανομές σωματιδιακού (PTh), διαλυτού (DTh), ολικού (Th^T) ^{234}Th και του υπολογισμένου από την αλατότητα ^{238}U στους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2009

9.4.3 Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (τ_p, τ_d), λόγοι POC/PTh και ροές του οργανικού άνθρακα το χειμώνα 2009

Οι υπολογισμένες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), οι ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) και σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) του, μαζί με τους λόγους POC/PTh και τις ροές του οργανικού άνθρακα φαίνονται στον Πίνακας 9.12.

Στο σταθμό S.1 η ροή των σωματιδίων που μεταφέρουν ^{234}Th (P_{Th}) κυμαίνεται μεταξύ 4.0 ± 2.5 και 11.7 ± 2.6 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ ο ρυθμός προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) μεταξύ 4.2 ± 2.3 και 12.3 ± 2.4 Bq m^{-2} d^{-1}, με τις μέγιστες τιμές να εμφανίζονται στη ζώνη 0 – 15 m (Εικόνα 9.45). Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) και οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) κυμαίνονται αντίστοιχα από 1.7 ± 0.8 έως 2.0 ± 0.9 d και από 8.5 ± 0.9 έως 20.7 ± 2.2 d (Εικόνα 9.46), με το διαλυτό ^{234}Th να παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διαστημα, πριν προσροφηθεί, στο στρώμα 0 – 15 m.

Στο σταθμό S.2 η ροή του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ποικίλλει από 1.7 ± 1.1 έως 15.8 ± 2.3 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ ο ρυθμός προσρόφησης (J_{Th}) από 1.8 ± 1.6 έως 12.3 ± 2.4 Bq m^{-2} d^{-1} με τις μεγαλύτερες τιμές να εμφανίζονται στην επιφάνεια (0 – 15 m) (Εικόνα 9.45). Οι αντίστοιχοι χρόνοι παραμονής των σωματιδίων (τ_p) που μεταφέρουν ^{234}Th κυμαίνονται από 1.2 ± 0.8 έως 2.2 ± 1.2 d, ενώ του διαλυτού ^{234}Th (τ_d) μεταξύ 6.6 ± 0.7 και 15.1 ± 2.0 d (Εικόνα 9.46). Όπως είναι φυσιολογικό οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th είναι περισσότερο αυξημένοι.

Στον S.3 η ροή των σωματιδίων του ^{234}Th (P_{Th}) κυμαίνεται από 1.7 ± 1.1 έως 13.2 ± 2.9 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ ο ρυθμός με τον οποίο το ^{234}Th προσροφάται στα βυθιζόμενα σωματίδια (J_{Th}) είναι μεταξύ 2.6 ± 2.2 και 15.8 ± 2.7 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.45). Υψηλότερες τιμές αυτή τη φορά εμφανίζονται στη μεσαία ζώνη (15 – 60 m). Οι χρόνοι παραμονής ποικίλλουν μεταξύ 5.8 ± 0.8 και 17.1 ± 1.8 d για το σωματιδιακό ^{234}Th (τ_p) και μεταξύ 89.8 ± 10.5 και 138.5 ± 12.1 d για το διαλυτό (τ_d) με υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται στον πυθμένα (60 – 65 m) (Εικόνα 9.46).

Πίνακας 9.12: Ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d) και σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) του, μαζί με τους λόγους POC/PTh και τις ροές του οργανικού άνθρακα το χειμώνα 2009

Σταθμός	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	λ_d (x 10^{-3} d^{-1})	λ_p (x 10^{-3} d^{-1})	POC/PTh (mmol Bq^{-1})	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})
S.1	0-15	12.3 ± 2.4	11.7 ± 2.6	20.7 ± 2.2	1.8 ± 0.7	48 ± 11	549 ± 395	6.1 ± 0.7	71.0 ± 7.1
	15-25	4.2 ± 2.3	4.0 ± 2.5	18.7 ± 2.6	2.0 ± 0.9	53 ± 30	506 ± 232	4.9 ± 0.6	19.5 ± 2.1
	25-30	5.3 ± 2.1	5.0 ± 2.4	8.5 ± 0.9	1.7 ± 0.8	118 ± 53	574 ± 269	4.4 ± 0.6	21.9 ± 2.1
S.2	0-15	16.4 ± 2.1	15.8 ± 2.3	6.6 ± 0.7	1.2 ± 0.8	151 ± 45	823 ± 443	6.8 ± 0.8	108.2 ± 10.1
	15-25	14.1 ± 2.4	13.5 ± 2.6	12.8 ± 2.2	1.7 ± 0.7	78 ± 19	579 ± 299	4.7 ± 0.7	63.3 ± 6.1
	25-30	1.8 ± 1.6	1.7 ± 1.1	15.1 ± 2.0	2.2 ± 1.2	66 ± 32	453 ± 115	2.9 ± 0.5	5.0 ± 0.5
S.3	0-15	5.6 ± 2.9	4.8 ± 3.1	89.8 ± 10.5	5.8 ± 0.8	11 ± 6	174 ± 115	5.1 ± 0.5	24.3 ± 2.1
	15-60	15.8 ± 2.7	13.2 ± 2.9	95.7 ± 10.2	6.9 ± 0.5	10 ± 2	145 ± 79	3.9 ± 0.5	50.8 ± 5.1
	60-65	2.6 ± 2.2	1.8 ± 1.1	138.5 ± 12.1	17.1 ± 1.8	7 ± 5	58 ± 35	2.1 ± 0.4	3.7 ± 0.4
S.4	0-50	12.2 ± 3.9	9.9 ± 4.0	152.2 ± 14.3	7.9 ± 0.4	6 ± 2	127 ± 54	3.2 ± 0.2	31.6 ± 3.1
	50-100	19.0 ± 3.2	16.1 ± 3.4	85.5 ± 8.2	6.2 ± 0.5	12 ± 2	160 ± 83	4.9 ± 0.5	78.9 ± 8.1
	100-200	68.4 ± 3.5	57.4 ± 3.7	32.6 ± 3.2	6.6 ± 0.3	30 ± 5	151 ± 41	1.3 ± 0.3	72.5 ± 7.2
	200-220	3.8 ± 2.7	< 0	86.0 ± 9.5	< 0	12 ± 3	< 0	< 0.3	< 0
S.5	0-35	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0	4.1 ± 0.5	< 0
	35-90	34.3 ± 4.1	31.0 ± 4.2	38.9 ± 4.2	3.7 ± 0.5	26 ± 5	267 ± 143	3.7 ± 0.5	115.1 ± 10.1
	90-97	2.6 ± 1.7	< 0	143.6 ± 14.0	< 0	7 ± 1	< 0	2.9 ± 0.6	5.3 ± 0.5
S.6	0-35	23.0 ± 1.8	20.0 ± 2.0	34.4 ± 3.1	5.1 ± 0.4	29 ± 3	197 ± 71	1.1 ± 0.3	21.4 ± 2.2

Σταθμός	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	λ_d (x 10^{-3} d^{-1})	λ_p (x 10^{-3} d^{-1})	POC/PTh (mmol Bq^{-1})	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})
	35-100	42.0 ± 1.8	35.4 ± 2.1	36.0 ± 4.1	6.4 ± 0.3	28 ± 2	156 ± 50	3.2 ± 0.3	113.3 ± 10.3
	100-105	4.7 ± 1.2	< 0	107.2 ± 10.4	< 0	9 ± 2	< 0	2.3 ± 0.5	< 0
S.7	0-50	19.6 ± 1.7	15.3 ± 2.2	82.4 ± 8.1	9.8 ± 0.5	12 ± 1	102 ± 48	3.0 ± 0.4	45.4 ± 5.1
	50-100	19.1 ± 2.3	16.2 ± 2.3	85.9 ± 9.1	6.1 ± 0.2	12 ± 2	163 ± 36	4.3 ± 0.2	68.9 ± 7.1
	100-200	50.9 ± 7.3	44.6 ± 7.4	54.8 ± 5.3	4.9 ± 0.7	18 ± 5	205 ± 146	4.1 ± 0.7	182.5 ± 16.2
	200-220	2.7 ± 1.6	< 0	134.7 ± 13.7	< 0	8 ± 1	< 0	< 0.3	< 0

Οι αβεβαιότητες έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους μεταφοράς (uncertainty propagation)

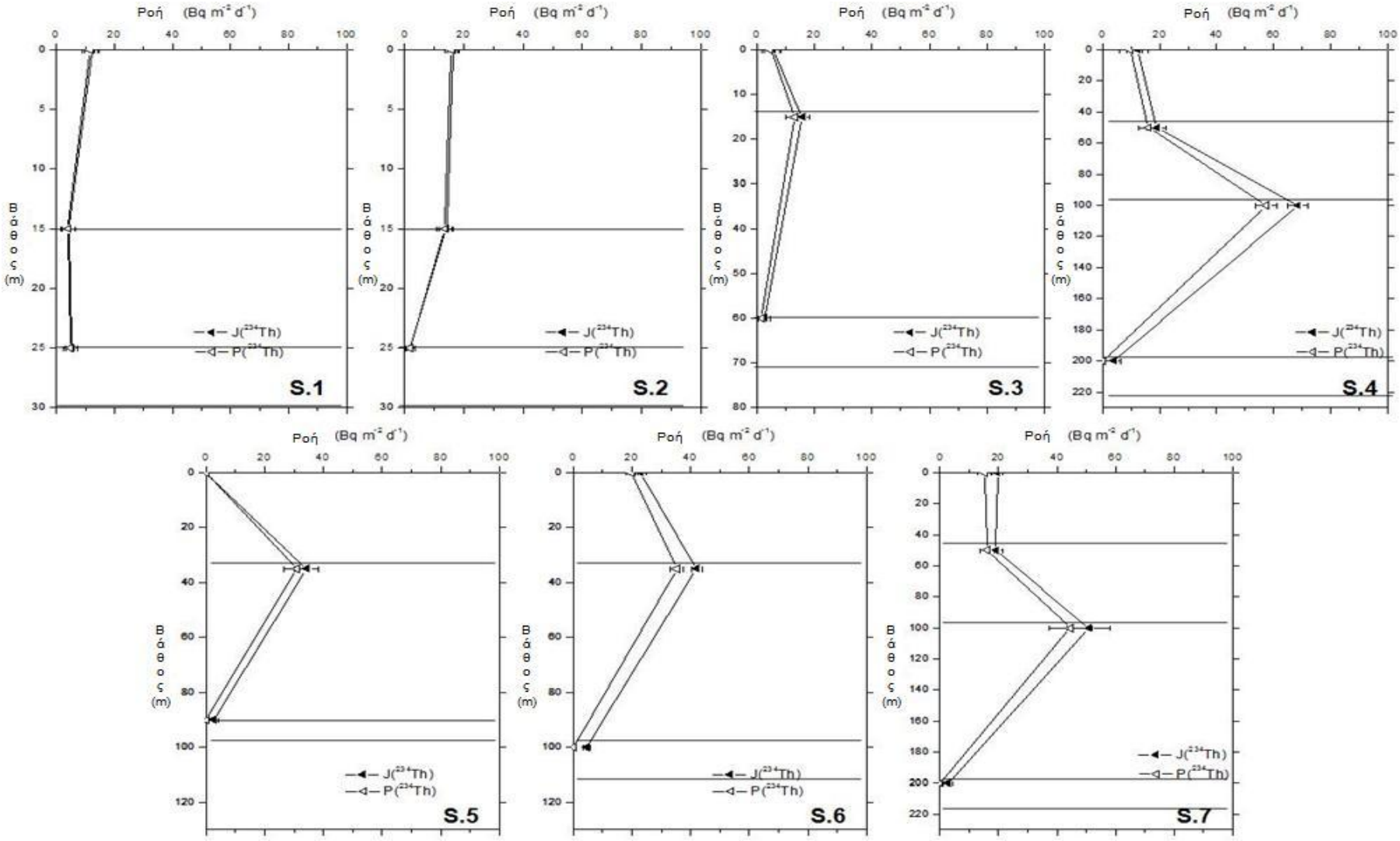
Οι ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), οι ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), οι χρόνοι παραμονής σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p), οι χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_d), οι σταθερές ροής και προσρόφησης (λ_d, λ_p) και οι ροές του οργανικού άνθρακα είναι < 0 στα βάθη όπου παρατηρείται υπέρβαση της ισορροπίας μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U

Στον S.4 οι ροές κυμαίνονται από αρνητικές έως 57.4 ± 3.7 Bq m^{-2} d^{-1} για το σωματιδιακό ^{234}Th (P_{Th}) και από 3.8 ± 2.7 έως 68.4 ± 3.5 Bq m^{-2} d^{-1} για το διαλυτό (J_{Th}) με υψηλότερες τιμές σε βάθος 100 – 200 m (Εικόνα 9.45). Σχετικά με τους χρόνους παραμονής, για το σωματιδιακό ^{234}Th (τ_p) είναι από < 0 έως 7.9 ± 0.4 d, ενώ για το διαλυτό (τ_d) από 32.6 ± 3.2 έως 152.2 ± 14.3 με μέγιστο στην επιφάνεια (0 – 50 m) (Εικόνα 9.46).

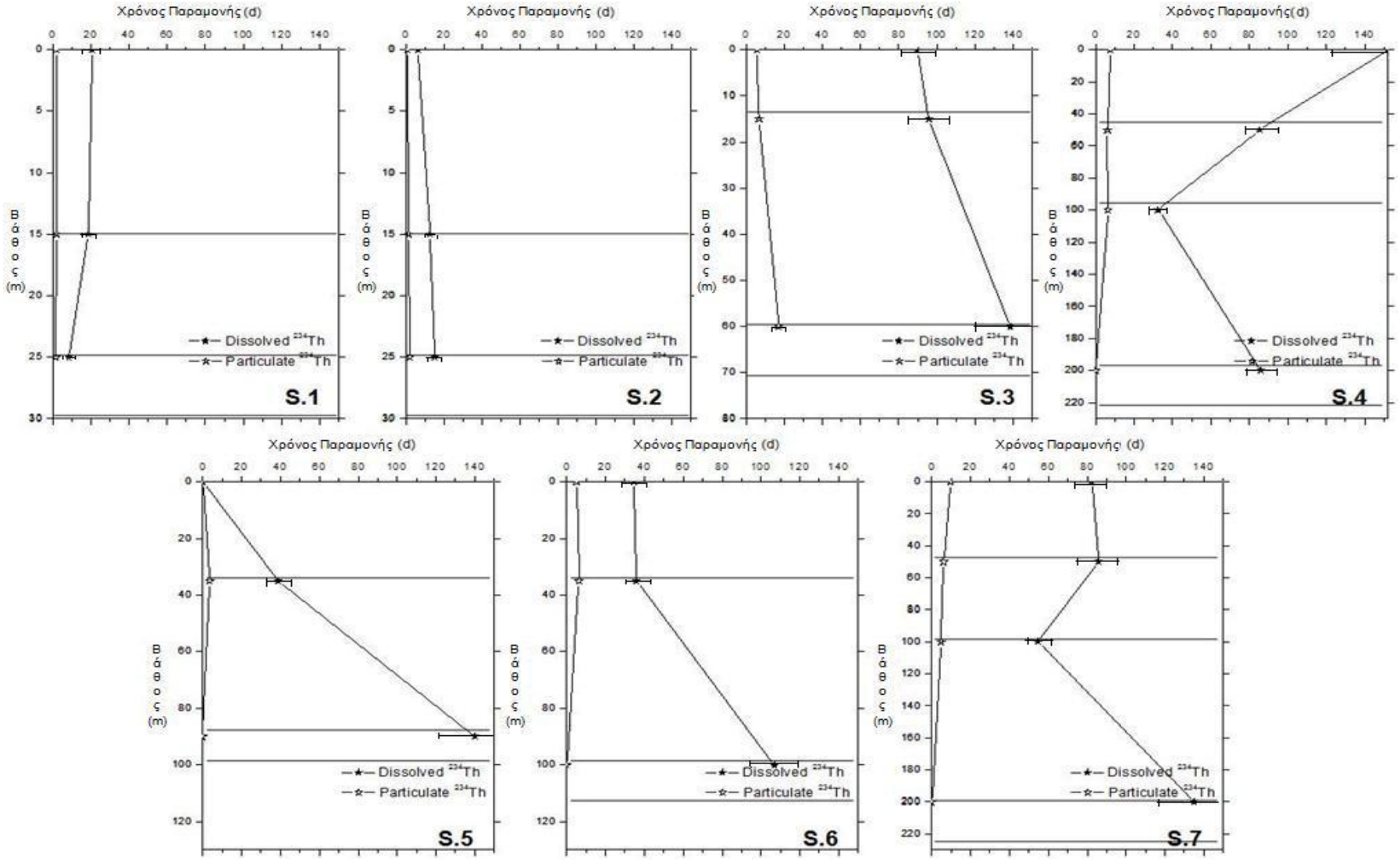
Στο σταθμό S.5 υπολογίζονται αρνητικές ροές για τα σωματίδια (P_{Th}), όπως ακριβώς και ρυθμοί προσρόφησης του ^{234}Th (J_{Th}) στην επιφάνεια (0 – 35 m) και στον πυθμένα (για τα σωματίδια), ως αποτέλεσμα διεργασιών επαναιώρησης και διαλυτοποίησης ^{234}Th. Το σωματιδιακό κλάσμα έμφανίζει τιμή 31.0 ± 4.2 Bq m^{-2} d^{-1} στη ζώνη 35 – 90 m, ενώ το διαλυτό κυμαίνεται μεταξύ 2.6 ± 1.7 και 34.3 ± 4.1 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.45). Ο χρόνος παραμονής του σωματιδιακού κλάσματος υπολογίζεται μόνο στη μεσαία ζώνη και ισούται με 3.7 ± 0.5 d, ενώ οι αντίστοιχες τιμές του διαλυτού ποικίλλουν μεταξύ 38.9 ± 4.2 και 143.6 ± 14.0 d) (Εικόνα 9.46).

Στον S.6 υπολογίζονται αρνητικές τιμές P_{Th} στον πυθμένα του σταθμού (Εικόνα 9.45). Οι τιμές P_{Th} κυμαίνονται από αρνητικές έως 35.4 ± 2.1 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ για το J_{Th} από 4.7 ± 1.2 έως 42.0 ± 1.8 Bq m^{-2} d^{-1}. Παρομοίως, ο χρόνοι παραμονής τ_p είναι 6.4 ± 0.3 d και του τ_d κυμαίνονται από είναι αρνητικοί στην επιφάνεια μεχρι 107.2 ± 10.4 d) (Εικόνα 9.46). Οι αρνητικές τιμές στον πυθμένα προκαλούνται εξαιτίας της υπέρβασης από την ισορροπία μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U, η οποία παρατηρείται στο σταθμό S.6 (Εικόνα 9.44), η οποία ξεκάθαρα προκαλείται από το σωματιδιακό ^{234}Th. Όπως έχει αναφερθεί προηγούμενα, οι τιμές αυτές οφείλονται στην επαναιώρηση σωματιδίων από τα ιζήματα, οι οποίες επίσης προκαλούν αυξημένες τιμές οργανικού C και διαλυτού ^{137}Cs μέσω εκρόφησης από τα σωματίδια.

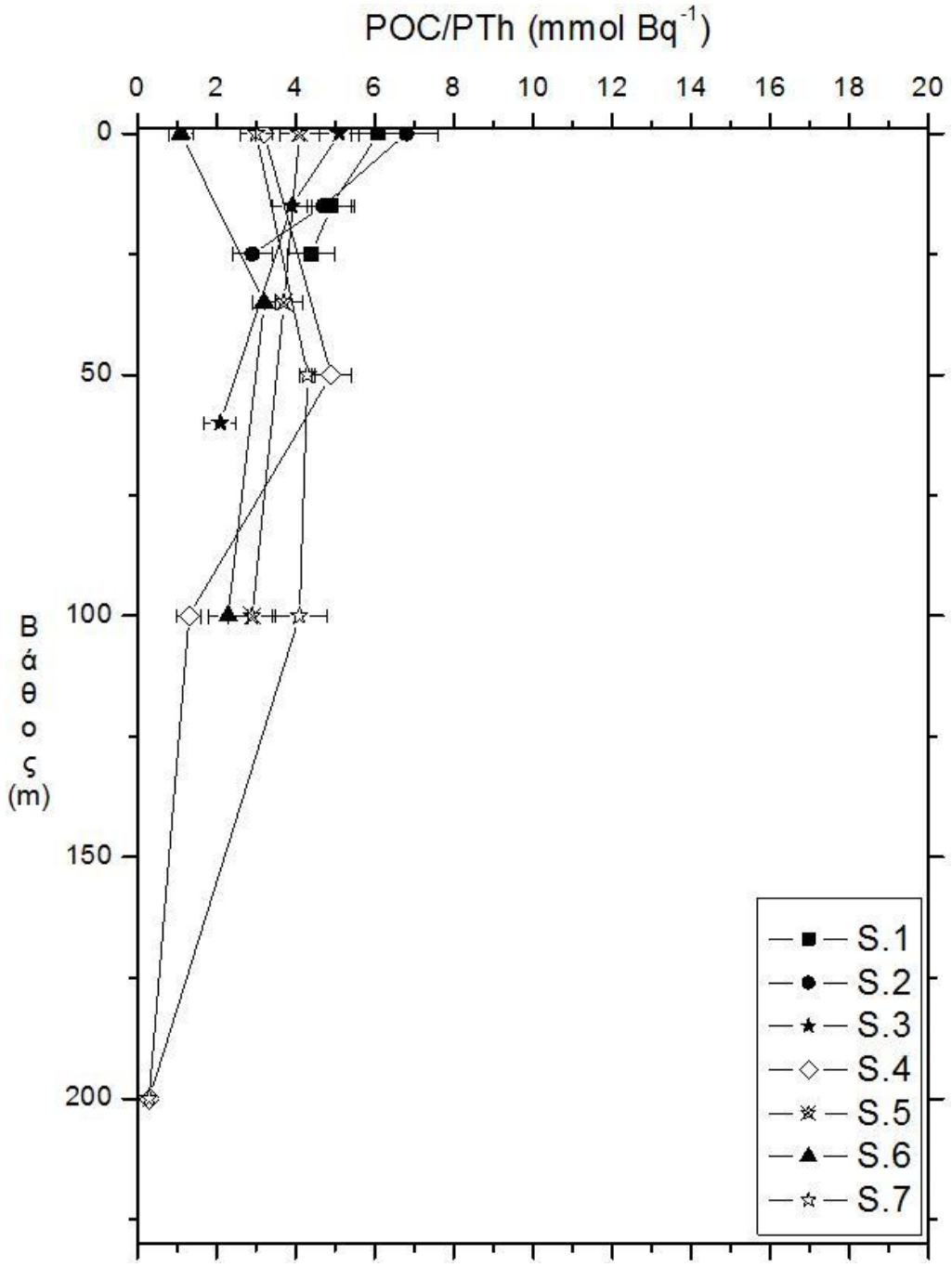
Τέλος, στον σταθμό S.7 η ροή του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ποικίλλει από αρνητικές έως 44.6 ± 7.4 Bq m^{-2} d^{-1}, ενώ ο ρυθμός προσρόφησης (J_{Th}) από 2.7 ± 1.6 έως 50.9 ± 7.3 Bq m^{-2} d^{-1} (Εικόνα 9.45). Οι χρόνοι παραμονής ποικίλλουν από αρνητικοί έως 9.8 ± 0.5 d για το σωματιδιακό ^{234}Th (τ_p) και μεταξύ 54.8 ± 5.3 και 134.7 ± 13.7 d για το διαλυτό (τ_d) (Εικόνα 9.46). Αρνητικές τιμές υπολογίζονται στον πυθμένα, λόγω επαναιώρησης.



Εικόνα 9.45: Ροές σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) προς τα ιζήματα και ρυθμοί προσρόφησης διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), ανάλογα με την ολοκλήρωση του βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2009



Εικόνα 9.46: Χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) και χρόνοι παραμονής διαλυτού ^{234}Th πριν την προσρόφηση στα σωματίδια (τ_{d_1}) ανάλογα με την ολοκλήρωση του βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2009

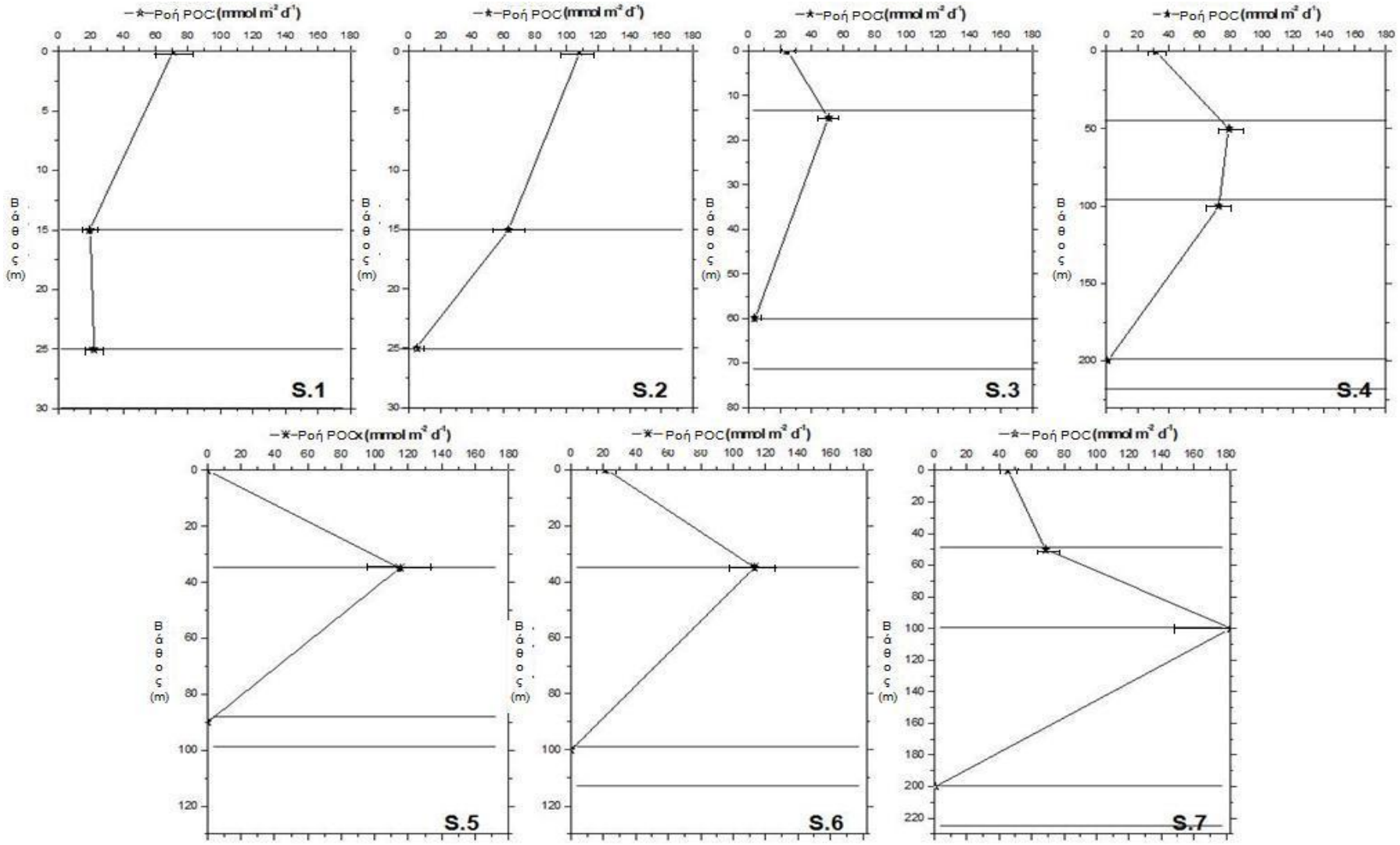


Εικόνα 9.47: Ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων στους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα του 2009

Ο λόγος POC/PTh των βυθιζόμενων σωματιδίων για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα του 2009 είναι σχεδόν σταθερός σε όλα τα βάθη της υδάτινης στήλης, με πολύ μικρές διακυμάνσεις (Εικόνα 9.47) και κυμαίνεται απο < 0.3 έως 6.8 ± 0.8 mmol Bq^{-1}. Αυτό υποδεικνύει θρυμματισμό σωματιδίων και επαναδιάλυση άνθρακα σε όλους τους

σταθμούς το χειμώνα του 2009. Οι χαμηλές τιμές POC καταδεικνύουν μικρότερες επιδράσεις απο από τις κύριες πηγές της περιοχής και για αυτό ο λόγος POC/PTh είναι χαμηλός σε όλους τους σταθμούς της περιοχής μελέτης με τάση να μειώνεται σε σχέση με το βάθος.

Οι υπολογισμένες ροές σωματιδιακού οργανικού άνθρακα ανάλογα με την ολοκλήρωση βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το φθινόπωρο 2008 φαίνονται στην Εικόνα 9.48. Οι ροές των σωματιδίων που μεταφέρουν οργανικό άνθρακα σε μεγαλύτερα βάθη της υδάτινης στήλης κυμαίνονται από αρνητικές, όπου το ^{234}Th υπερβαίνει το ^{238}U (επιφάνεια σταθμού S.5 και πυθμένας S.6), έως 182.5 ± 16.2 mmol m^{-2} L^{-1}. Γενικά, υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στις επιφανειακές και μεσαίες ζώνες, όπου οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) είναι υψηλές. Ενας άλλος λόγος μπορεί να είναι λόγω της ολοκλήρωσης ως προς το βάθος, η οποία είναι μεγάλη στα επιφανειακά και μεσαία στρώματα και μικρότερη στους πυθμένες ή ο συνδυασμός αυξημένων ροών σωματιδιακού ^{234}Th και του λόγου POC/PTh.

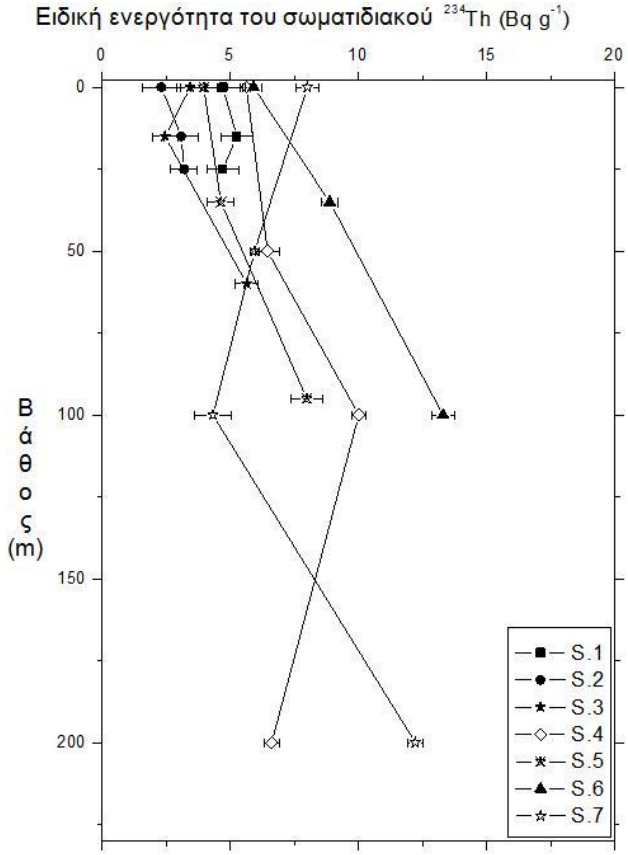


Εικόνα 9.48: Υπολογισμένες ροές σωματιδιακού οργανικού άνθρακα ανάλογα με την ολοκλήρωση βάθους της υδάτινης στήλης για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα 2009

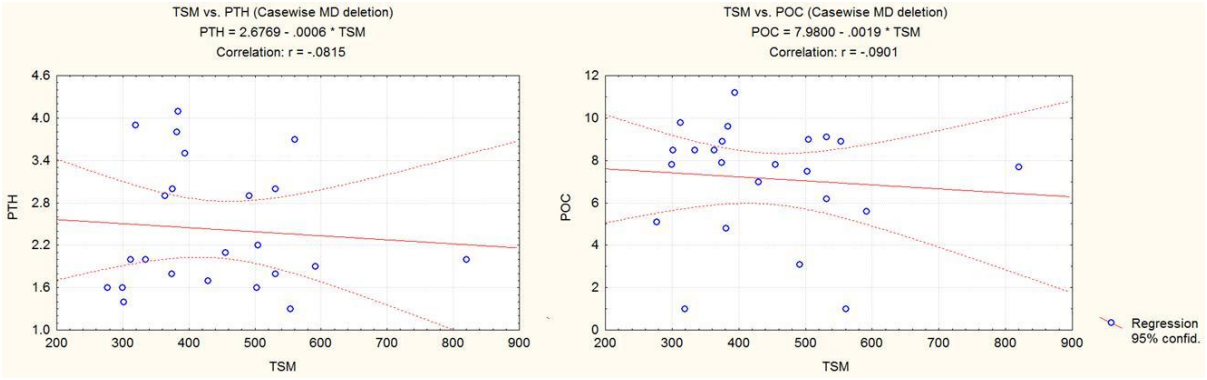
9.4.4 *Συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) το φθινόπωρο 2008*

Οι κατακόρυφες κατανομές της ειδικής ενεργότητας του ^{234}Th απεικονίζονται στην Εικόνα 9.49. Το χειμώνα του 2009 φαίνεται να υπάρχει επαναδιάλυση ^{234}Th στους σταθμούς S.1 και S.7, εξαιτίας των απότομων μειώσεων της ειδικής ενεργότητας του σωματιδιακού ^{234}Th.

Στην Εικόνα 9.50 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ συγκεντρώσεων σωματιδιακού ^{234}Th και συγκεντρώσεων ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM), συγκεντρώσεων σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) και συγκεντρώσεων ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM). Όπως προκύπτει, δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ σωματιδιακού ^{234}Th και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) με την ολική αιωρούμενη ύλη (TSM) (R = - 0.08, P = και R = - 0.09, P = 0.71, αντίστοιχα). Συνεπώς, ο κύκλος του σωματιδιακού ^{234}Th και του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) καθόλου δεν επηρεάζεται από τη διαθεσιμότητα των σωματιδίων (TSM) στην περιοχή την εν λόγω εποχή.



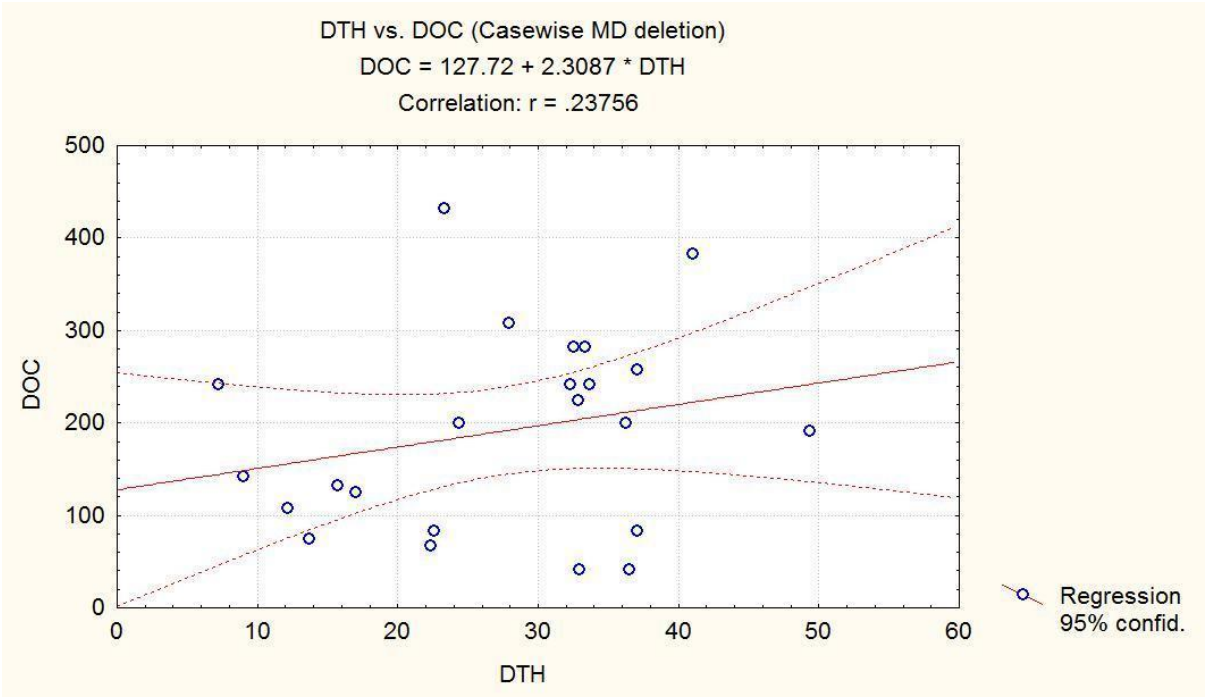
Εικόνα 9.49: Ειδική ενεργότητα συναρτήσει του βάθους για τους 7 σταθμούς δειγματοληψίας το χειμώνα του 2009



Εικόνα 9.50: Συσχέτιση συγκεντρώσεων σωματιδιακού ^{234}Th (PTh) και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) με την ολική αιωρούμενης ύλης (TSM) το χειμώνα του 2009

9.4.5 Συσχέτιση μεταξύ διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το φθινόπωρο 2008

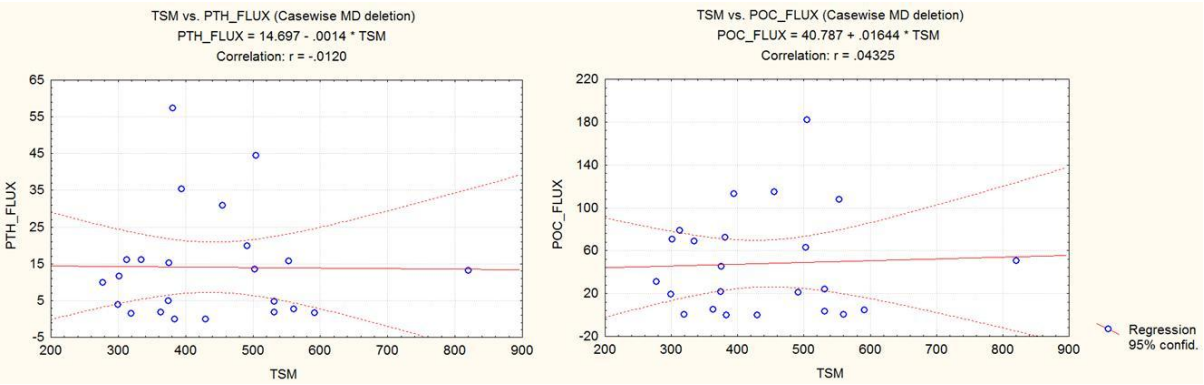
Ελεγχοντας το ρόλο των κολλοειδών στον κύκλο του DOC και του διαλυτού ^{234}Th φαίνεται ότι οι τιμές DOC δεν ακολουθούν τις τιμές του διαλυτού ^{234}Th και ο συντελεστης συσχέτισης είναι χαμηλός (R = 0.24 , P = 0.28, Εικόνα 9.51).



Εικόνα 9.51: Συσχέτιση συγκεντρώσεων διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το χειμώνα 2009

9.4.6 *Συσχέτιση συγκεντρώσεων διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και διαλυτού ^{234}Th (DTh) το φθινόπωρο 2008*

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 9.52) εξετάζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και της ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή του σωματιδιακού οργανικού C (ροή POC) με σκοπό να συμπερανθεί αν η δυναμική των σωματιδίων το χειμώνα του 2009 ακολουθεί την κατανομή της TSM. Αυτό δε συμβαίνει αφού οι συντελεστές συσχέτισης είναι πολύ χαμηλοί (R = 0.01, P = 0.09. και R = - 0.04, P = 0.96 , αντίστοιχα).



Εικόνα 9.52: Συσχέτιση ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) και ροής σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) ή σωματιδιακού οργανικού C το χειμώνα 2009

9.4.7 *Συμπεράσματα από τη δειγματοληψία του χειμώνα 2009*

- *Η υδάτινη στήλη των σταθμών S.1, S.2, S.3 και S.5 είναι πλήρως αναμεμιγμένη το χειμώνα του 2009, εξαιτίας των καιρικών συνθηκών, των χαμηλών βαθών και των χαρακτηριστικών επικρατούντων ρευμάτων.*
- *Οι συγκεντρώσεις της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) είναι χαμηλότερες αυτή την εποχή (277 – 820 μg L^{-1}). Υψηλότερες τιμές παρατηρούνται στους σταθμούς S.2 και S.3, λόγω της θέσης των σταθμών (Κόλπος Ελευσίνας και Ψυτάλλεια, αντίστοιχα). Στους σταθμούς S.5 και S.6 οι τιμές κυμαίνονται σε μεσαία επίπεδα και μειώνονται σε σχέση με το βάθος. Τέλος, στους S.1, S.4 και S.7 η TSM αυξάνεται στις βαθύτερες ζώνες. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα λόγω της μικρής επίδρασης της στεριάς, αφού ακόμη δεν εκρέουν κύριοι ποταμοί στην περιοχή.*
- *Οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα (< LOD έως 11.2 μmol C L^{-1}), σε σχέση με τιμές από τη βιβλιογραφία για παρόμοιες ή και για την εν λόγω περιοχή. Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις του*

διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC), κυμαίνονται μεταξύ < LOD και 433 μmol C L^{-1} και παρουσιάζουν ανάλογη κατακόρυφη κατανομή με τον POC.

- *Το ^{137}Cs κυμαίνεται από 1.5 ± 0.1 έως 3.4 ± 0.1 Bq m^{-3}. Μειώνεται σε σχέση με το βάθος σε όλους τους σταθμούς εκτός του S.6. Οι τιμές του ^{137}Cs βρίσκονται στο χαμηλότερο επίπεδο τείνοντας στις συγκεντρώσεις της προ Chernobyl εποχής. ^{137}Cs σε σωματιδιακή μορφή δεν ανιχνεύθηκε.*
- *Υπάρχει ισχυρή απόκλιση από την ισορροπία μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U στην υδάτινη στήλη των σταθμών S.1, S.2, S.3 και άρα ροή των σωματιδίων προς τις βαθύτερες ζώνες. Το ολικό ^{234}Th υπερβαίνει το ^{238}U στην επιφάνεια του σταθμού S.5, πράγμα που οφείλεται σε πιθανή μεταφορά διαλυτού ^{234}Th μέσω επιφανειακών ρευμάτων. Υπέρβαση παρατηρείται επίσης στον πυθμένα των σταθμών S.4, S.5, S.6 και S.7, η οποία πιθανοτατα προκαλείται από το σωματιδιακό ^{234}Th. Συνεπώς, υπάρχει επαναιώρηση σωματιδίων από τα ιζήματα, γεγονός που προκαλεί όλες εκείνες τις αυξημένες τιμές (οργανικού C και διαλυτού ^{137}Cs μέσω εκρόφησης από τα σωματίδια).*
- *Οι ροές του σωματιδιακού ^{234}Th προς τα ιζήματα και οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα σωματίδια εμφανίζουν υψηλές τιμές (από αρνητικές έως 57.4 ± 3.7 Bq m^{-2} d^{-1} και από 1.8 ± 1.6 έως 68.4 ± 3.5 Bq m^{-2} d^{-1}, αντίστοιχα). Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th στην υδάτινη στήλη είναι χαμηλοί (από 6.6 ± 0.3 έως 17.1 ± 1.8 d) αφού τα σωματίδια καθιζάνουν γρήγορα, ενώ του διαλυτού ^{234}Th υψηλότεροι (από αρνητικοί έως 152.2 ± 0.3 d).*
- *Οι ροές του POC προς τις βαθύτερες ζώνες είναι υψηλότερες (από αρνητικές έως 182.5 ± 0.2 mmol m^{-2} L^{-1}) από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για διάφορες περιοχές, όπως πχ. σε πιο σταθερά περιβάλλοντα ανοικτών πελάγων ή ωκεανών.*
- *Η χαμηλή συσχέτιση μεταξύ TSM και σωματιδιακού ^{234}Th (R = 0.08) και TSM και POC (R = 0.09) δείχνει ότι η μεταφορά του σωματιδιακού ^{234}Th και POC στις βαθύτερες ζώνες το καλοκαίρι δεν ελέγχεται από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων της υδάτινης στήλης.*
- *Μικρή επαναδιάλυση ^{234}Th πιθανόν να συμβαίνει στους σταθμούς S.1 και S.7 εξαιτίας της απότομης μείωσης της ειδικής ενεργότητας του ^{234}Th στις πυθμιαίες ζώνες.*
- *Υπάρχει χαμηλή συσχέτιση μεταξύ DOC και διαλυτού ^{234}Th (R = 0.24). Αρα, ο κύκλος του DOC δείχνει να μην επηρεάζεται από την διασπορά του διαλυτού ^{234}Th και αντιστρόφως, στη μορφή των κολλοειδών συστατικών αυτή την εποχή*
- *Οι χαμηλές συσχετίσεις (R = - 0.01 και R = 0.04) μεταξύ TSM και ροή PTh και μεταξύ TSM και ροή POC, αντίστοιχα δείχνουν ότι η δυναμική των σωματιδίων στην περιοχή*

την εν λόγω εποχή (χειμώνας 2009) δεν επηρεάζεται από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων.

9.5 ΣΥΝΟΛΙΚΕΣ ΡΟΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ^{234}Th (P_{Th}), ΡΥΘΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ^{234}Th (J_{Th}), ΧΡΟΝΟΙ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (τ_p, τ_d) ΚΑΙ ΡΟΕΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ ΥΔΑΤΙΝΗΣ ΣΤΗΛΗΣ – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 9.13) φαίνονται οι υπολογισμένες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής (τ_p, τ_d) και ροές σωματιδιακού οργανικού άνθρακα μετά από ολοκλήρωση των τιμών σε όλο το βάθος της υδάτινης στήλης. Η ολοκλήρωση σε όλο το βάθος της υδάτινης στήλης έχει ως σκοπό τη σύγκριση με τιμές από την παγκόσμια βιβλιογραφία, ώστε να συμπεράνει κανείς τα επίπεδα των τιμών που υπολογίστηκαν στην παρούσα διατριβή. Για το λόγο αυτό, στον Πίνακας 9.14 δίνονται οι αντίστοιχες τιμές από διάφορες περιοχές από την πρόσφατη βιβλιογραφία (έτη μετά το 2000). Από τους πίνακες παρατηρούνται συγκρίσιμες τιμές για τους ρυθμούς προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) και και συνεπώς παραπλήσιοι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th (τ_d), ανάλογα με την ολοκλήρωση βάθους και την εποχή. Επίσης, παρατηρούνται υψηλότερες τιμές ροών του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}) και άρα μικρότεροι χρόνοι παραμονής σωματιδιακού ^{234}Th (τ_p) για τις περιοχές της ανατολικής Μεσογείου ανάλογα με το συνολικό βάθος του σταθμού. Τέλος, παρατηρούνται πολύ υψηλότερες τιμές ροών σωματιδιακού οργανικού άνθρακα σε σχέση με οποιαδήποτε περιοχή αναφέρεται . Αυτό οφείλεται στην πολύπλοκη γεωμορφολογία της περιοχής σε συνδυασμό με την έντονη βιολογική δράση, που ρουν ως «παγίδα» ιζηματογένεσης. Συνεπώς, πρέπει να υπάρχουν στην περιοχή μελέτης ιζήματα με υψηλό οργανικό περιεχόμενο, πράγμα το οποίο ισχύει, αφού στην περιοχή εχουν ανιχνευθεί υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων σε επιφανειακά ιζήματα[301].

Πίνακας 9.13: υπολογισμένες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), χρόνοι παραμονής (τ_p, τ_d) και ροές σωματιδιακού οργανικού άνθρακα για κάθε σταθμό, όλες τις εποχές

	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})
ΧΕΙΜΩΝΑΣ 2007						
S.1	0 – 30	-	-	-	-	-
S.2	0 – 30	-	-	-	-	-
S.3	0 – 70	23.1 ± 2.2	27.9 ± 2.9	170.2 ± 17.1	20.3 ± 1.9	173.5 ± 17.2
S.4	0 – 220	-	-	-	-	-
S.5	0 – 95	85.6 ± 8.2	78.3 ± 7.8	48.4 ± 5.2	8.8 ± 0.8	96.2 ± 9.0
S.6	0 – 105	-	-	-	-	-
S.7	0 – 220	172.2 ± 15.3	157.8 ± 15.8	105.2 ± 10.3	15.8 ± 0.8	166.7 ± 16.1
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ 2008						
S.1	0 – 30	17.0 ± 1.9	15.9 ± 1.0	33.1 ± 3.1	5.8 ± 0.4	154.0 ± 14.1
S.2	0 – 30	24.2 ± 2.0	21.9 ± 2.3	53.6 ± 5.2	9.0 ± 0.6	157.4 ± 14.1
S.3	0 – 70	48.8 ± 5.0	44.5 ± 4.3	139.3 ± 12.1	13.7 ± 1.3	610.9 ± 56.1
S.4	0 – 220	65.8 ± 6.1	56.3 ± 5.1	107.3 ± 10.1	12.2 ± 1.1	106.5 ± 10.1
S.5	0 – 95	66.9 ± 6.1	48.4 ± 5.2	48.7 ± 5.1	24.8 ± 2.1	36.5 ± 4.1
S.6	0 – 105	28.3 ± 2.1	23.0 ± 2.1	60.0 ± 6.1	7.9 ± 0.8	33.7 ± 4.1
S.7	0 – 220	23.1 ± 2.6	19.4 ± 1.9	125.8 ± 12.1	18.6 ± 1.1	37.6 ± 3.4
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ 2008						

	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})
S.1	0 – 30	23.8 ± 2.1	22.3 ± 2.6	73.5 ± 7.1	7.8 ± 0.7	205.2 ± 20.1
S.2	0 – 30	18.0 ± 1.5	16.7 ± 1.5	142.5 ± 10.1	7.6 ± 1.2	124.2 ± 12.1
S.3	0 – 70	7.4 ± 1.3	6.8 ± 0.8	230.4 ± 20.1	5.9 ± 0.6	58.4 ± 6.1
S.4	0 – 220	52.7 ± 5.5	48.0 ± 4.6	160.8 ± 16.1	10.7 ± 1.3	140.6 ± 13.1
S.5	0 – 95	37.0 ± 4.4	28.3 ± 2.5	75.4 ± 7.1	16.2 ± 1.2	28.4 ± 3.1
S.6	0 – 105	41.6 ± 4.5	38.4 ± 4.1	94.1 ± 10.1	11.9 ± 1.2	81.9 ± 8.5
S.7	0 – 220	95.2 ± 9.7	82.8 ± 8.9	259.4 ± 24.1	19.6 ± 1.4	107.6 ± 10.3
ΧΕΙΜΩΝΑΣ 2009						
S.1	0 – 30	21.8 ± 2.7	20.7 ± 2.8	47.9 ± 3.1	5.5 ± 0.8	112.4 ± 10.1
S.2	0 – 30	32.3 ± 3.9	31.0 ± 3.7	34.5 ± 3.1	5.1 ± 1.0	176.5 ± 16.1
S.3	0 – 70	24.0 ± 2.0	19.8 ± 2.9	324.0 ± 30.1	29.8 ± 2.2	78.8 ± 8.1
S.4	0 – 220	99.6 ± 10.8	83.4 ± 6.8	270.3 ± 20.1	20.7 ± 2.2	183.0 ± 18.1
S.5	0 – 95	34.3 ± 3.7	31.0 ± 2.7	38.9 ± 3.1	3.7 ± 0.5	115.1 ± 11.1
S.6	0 – 105	65.0 ± 7.1	55.4 ± 6.1	70.4 ± 6.1	11.5 ± 1.1	134.7 ± 12.1
S.7	0 – 220	89.6 ± 9.7	76.1 ± 7.8	223.1 ± 20.1	20.8 ± 2.4	296.8 ± 30.1

Οι αβεβαιότητες έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τους νόμους μεταφοράς (uncertainty propagation)

Πίνακας 9.14: Τιμές ροών και χρόνων παραμονής με βάση τη βιβλιογραφία

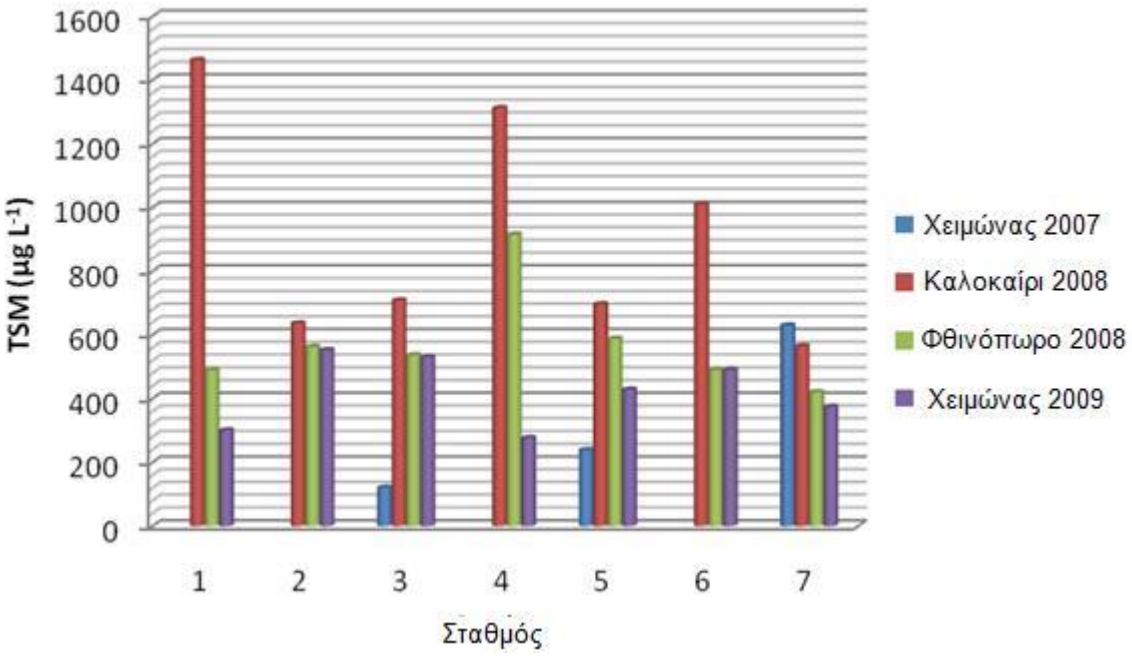
Περιοχή	Ολοκλήρωση Βάθους (m)	J_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	P_{Th} (Bq m^{-2} d^{-1})	τ_d (d)	τ_p (d)	Ροή POC (mmol m^{-2} L^{-1})	Αναφορά
Θάλασσα Chukchi	0 – 60	-	76.4	-	-	27.6	272
Κόλπος Lions	0 – 165	-	8.7	-	10	-	302
Θάλασσα Ligurian	0 – 75	-	39.2	-	-	91.7	232
Θάλασσα Tyrrhenian	0 – 200	-	39.1	-	-	39.1	232
Αιγαίο	0 – 300	-	25.2	-	-	21.9	232
ΒΑ Ατλαντικός	0 – 500	-	57.0	-	-	-	277
Ινδικός Ωκεανός	0 – 100	-	-	-	-	1.4	220
Βόρειος Ατλαντικός	0 – 100	-	-	-	-	70.0	269
Θάλασσα Ross	0 – 100	-	-	-	-	55.0	269
Ισημερινός Ειρηνικός	0 – 100	-	-	-	-	3.0	269
Γροιλανδία	0 – 100	-	16.6	-	-	13.3	303
Κόλπος Maine	0 – 10	-	5.0	-	-	7.7	245
Στενά Καναδά	0 – 200	91.0	72.0	825	377	2.0	304
Θάλασσα Barents	0 – 200	102.0	84.0	42	7	21.0	291
Βόρεια Μεσόγειος	0 – 200	13.3	1.8	76	16	-	241
Θερμαϊκός	0 – 20	-	-	16	6	-	240
Βόρεια Αδριατική	0 – 25	-	-	14	6	-	305

9.6 ΕΠΟΧΙΑΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ

Στο τμήμα αυτό γίνεται προσπάθεια να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα για την εποχιακή συμπεριφορά της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM), του οργανικού άνθρακα (POC και DOC) και των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs και ^{234}Th στην περιοχή μελέτης. Η διακύμανση εξετάζεται στην επιφανειακή ζώνη, αφού η διασπορά στα βαθύτερα στρώματα εξαρτάται από περισσότερο πολύπλοκες διεργασίες. Επίσης, εξετάζεται η εποχιακή τάση των ροών του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th}), των ρυθμών προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}), των χρόνων παραμονής (τ_p, τ_d) και των ροών του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα μετά από ολοκλήρωση των τιμών σε όλο το βάθος της υδάτινης στήλης.

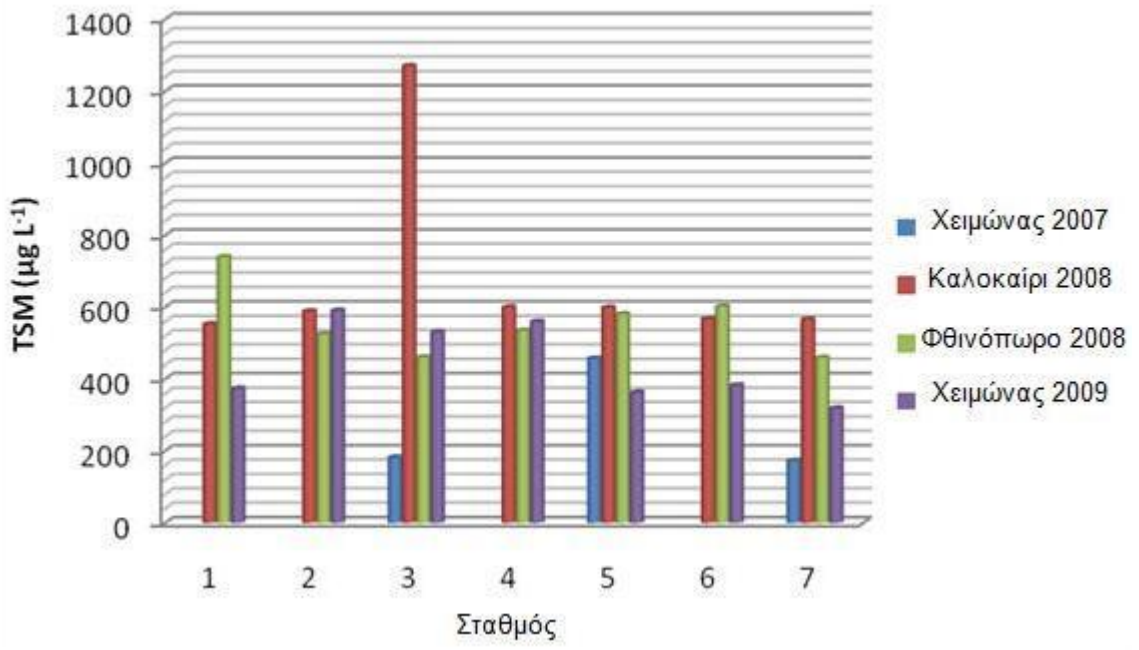
9.6.1 Ολική αιωρούμενη ύλη (TSM)

Στην Εικόνα 9.53 παρατίθεται η διακύμανση της ολικής αιωρούμενης ύλης για κάθε σταθμό δειγματοληψίας την κάθε εποχή στην επιφάνεια. Όπως φαίνεται υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται το καλοκαίρι ως αποτελεσμα της ατμοσφαιρικής μεταφοράς από τη στεριά.



Εικόνα 9.53: Εποχιακή διακύμανση της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) στην επιφάνεια

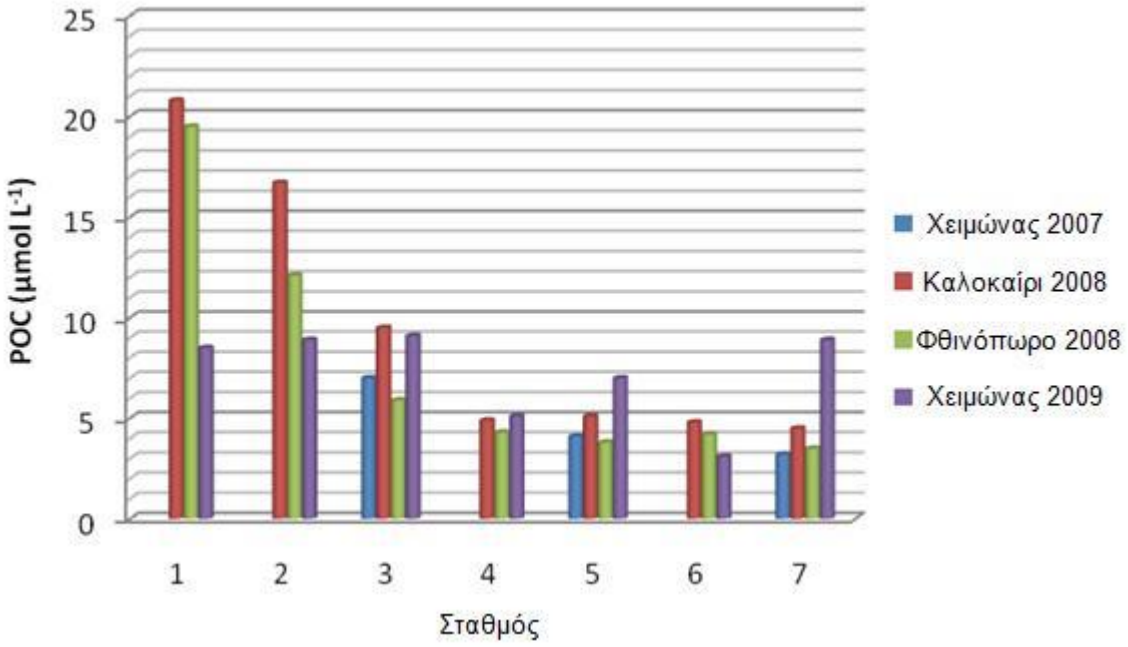
Κοντά στον πυθμένα των σταθμών η κατάσταση είναι περισσότερο πολύπλοκη και δε φαίνεται σαφής τάση για το ποιά εποχή λαμβάνονται υψηλότερες συγκεντρώσεις TSM (Εικόνα 9.54). Ωστόσο, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι οι συγκεντρώσεις της TSM αυξάνονται το φθινόπωρο στον πυθμένα. Αυτό υποδεικνύει ότι τα σωματίδια που εισήχθησαν το καλοκαίρι έχουν αρχίσει να βυθίζονται προς το επιφανεικό ίζημα, λόγω βαρύτητας σε συνδυασμό με την τάση ανάμιξη της στήλης μετά την κατάρρευση του θερμοκλινούς.



Εικόνα 9.54: Εποχιακή διακύμανση της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) στον πυθμένα

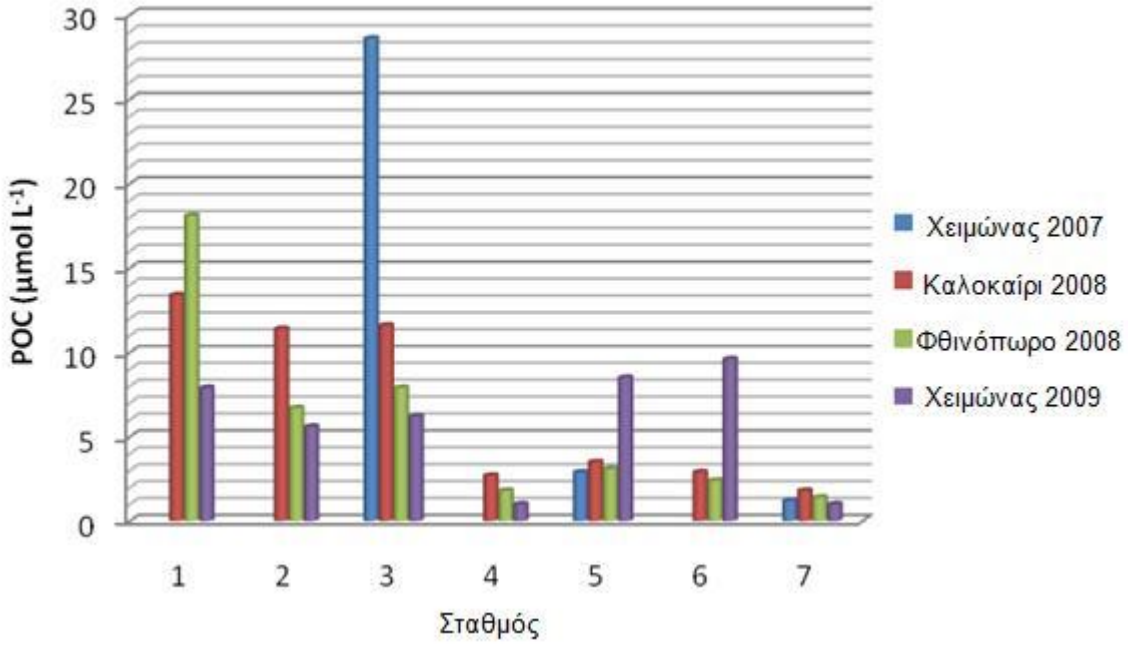
9.6.2 Οργανικός άνθρακας (POC και DOC)

Στην Εικόνα 9.55 φαίνεται η εποχιακή συμπεριφορά του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) στην επιφάνεια κάθε σταθμού δειγματοληψίας. Αυτό που μπορεί κανείς πρωτίστως να παρατηρήσει είναι ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις POC λαμβάνονται εσωτερικά του Κόλπου της Ελευσίνας και στο σταθμό S.3. Επίσης φαίνεται ότι υψηλότερες συγκεντρώσεις POC παρατηρούνται στα επιφανειακά στρώματα των σταθμών S.1, S.2, S.3 και S.6 τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω έντονης διαθεσιμότητας σωματιδίων. Στους σταθμούς S.4, S.5 και S.7 υψηλότερες τιμές λαμβάνονται το χειμώνα (2009). Ωστόσο, συνολική τάση δεν παρατηρείται.



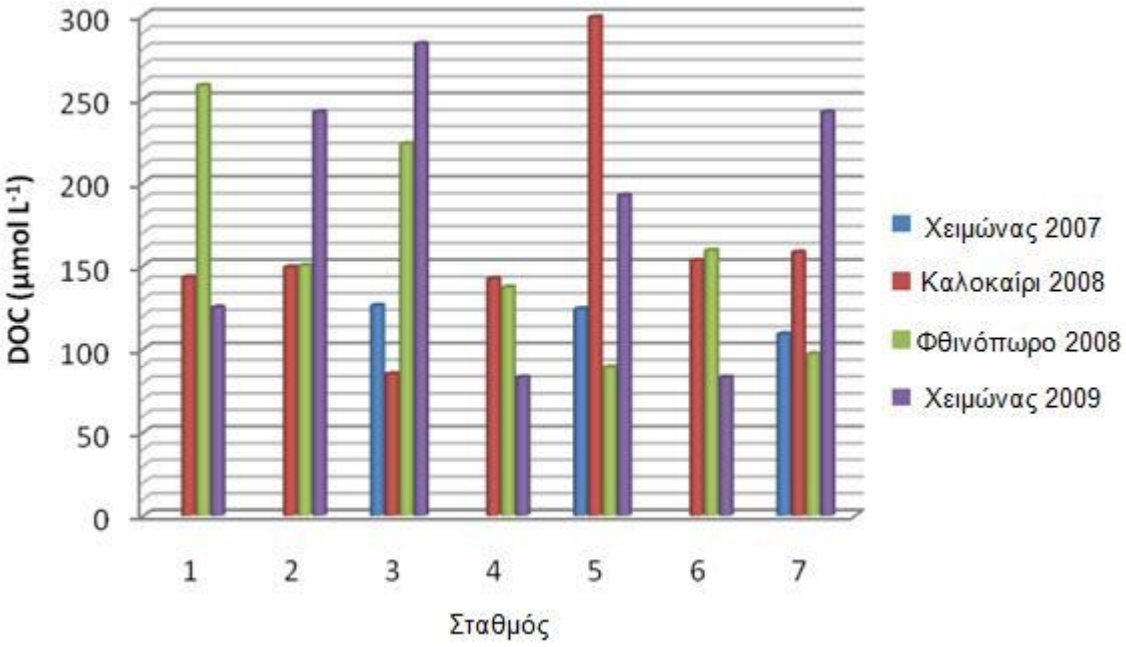
Εικόνα 9.55: Εποχιακή διακύμανση του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) στην επιφάνεια

Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις POC κοντά στον πυθμένα (Εικόνα 9.56) φαίνεται να μην υπάρχει συκεκριμένη τάση. Υψηλότερη τιμή στο σταθμό S.1 λαμβάνεται το φθινόπωρο, στους σταθμούς S.2, S.4 και S.7 το καλοκαίρι, ενώ στους S.5 και S.6 το χειμώνα (2009). Ακραία τιμή παρατηρείται στο σταθμό S.3 το χειμώνα (2007).



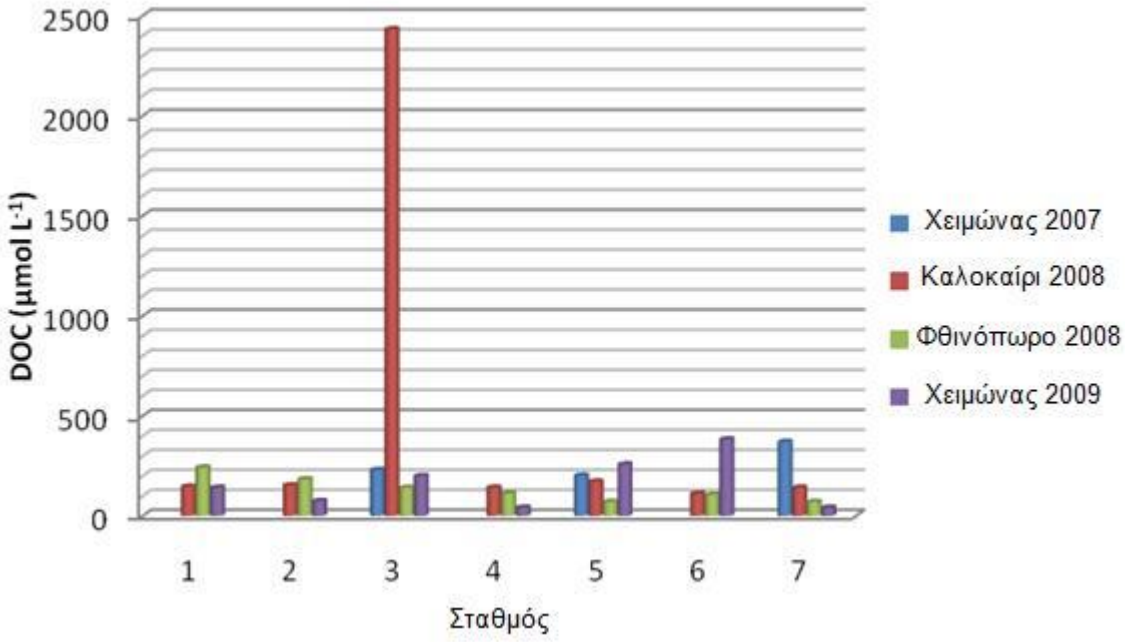
Εικόνα 9.56: Εποχιακή διακύμανση του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) στον πυθμένα

Σχετικά με το διαλυτό οργανικό άνθρακα (DOC) επίσης δεν παρατηρείται κάποια σαφής τάση, όσον αφορά στην εποχιακή διακύμανση των τιμών (Εικόνα 9.57). Στους σταθμούς S.1 και S.6 υψηλότερες τιμές καταγράφονται κατά το φθινόπωρο, στους S.2, S.3 και S.7 κατά το χειμώνα (2009), ενώ στους S.4 και S.5 κατά το καλοκαίρι.



Εικόνα 9.57: Εποχιακή διακύμανση του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) στην επιφάνεια

Στον πυθμένα των σταθμών δειγματοληψίας καταρχήν ξεχωρίζει η ακραία τιμή DOC στο σταθμό S.3 το καλοκαίρι 2008. Και σε αυτή την περίπτωση δεν προκύπτει σαφής εποχιακή τάση. Το φθινόπωρο παρατηρούνται μέγιστες τιμές στους σταθμούς S.1 και S.2, το καλοκαίρι στους S.3 και S.4, το χειμώνα (2009) στους S.5 και S.6 και το χειμώνα (2007) στον S.7 (Εικόνα 9.58).

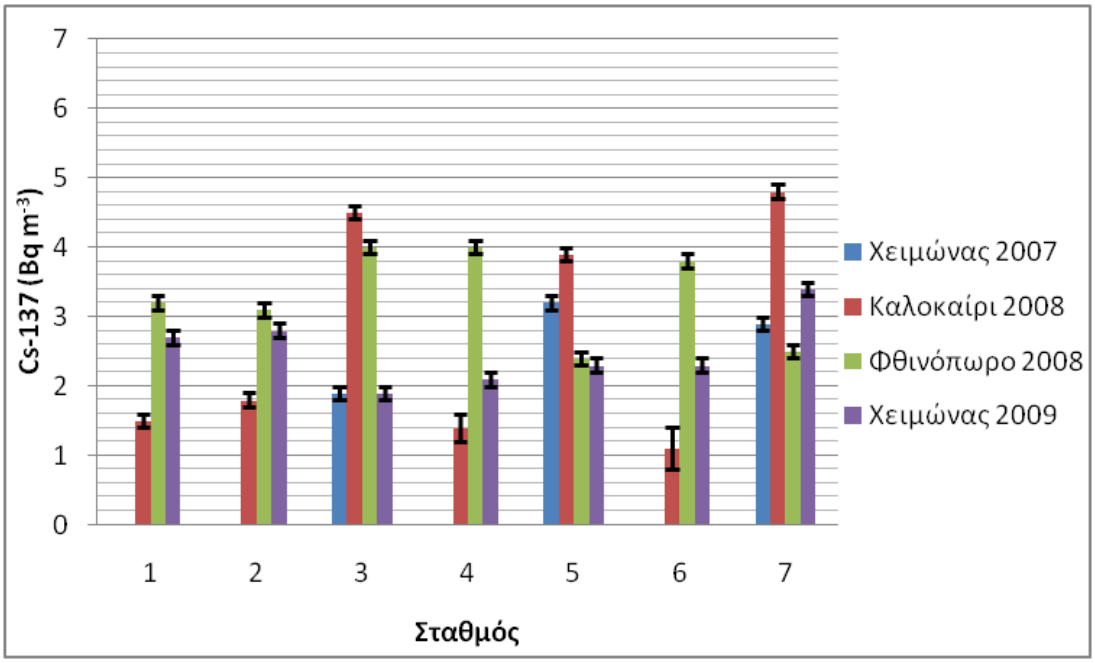


Εικόνα 9.58: Εποχιακή διακύμανση του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) στον πυθμένα

Οι παρατηρούμενες τιμές διαλυτού και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο τιμών με αυτές που παρατηρήθηκαν από του Zeri et al. (2009)[cccvi] *για την περιοχή του Σαρωνικού. Η απουσία σαφούς εποχιακής τάσης των τιμών DOC και POC στην περιοχή υποδεικνύει ότι οι πολλαπλές πηγές άνθρακα φαίνεται ότι υπερκαλύπτουν τις εποχιακές τάσεις που θα προκαλούνταν λόγω αλλαγών στα βιοτικά και αβιοτικά στοιχεία του οικοσυστήματος.*

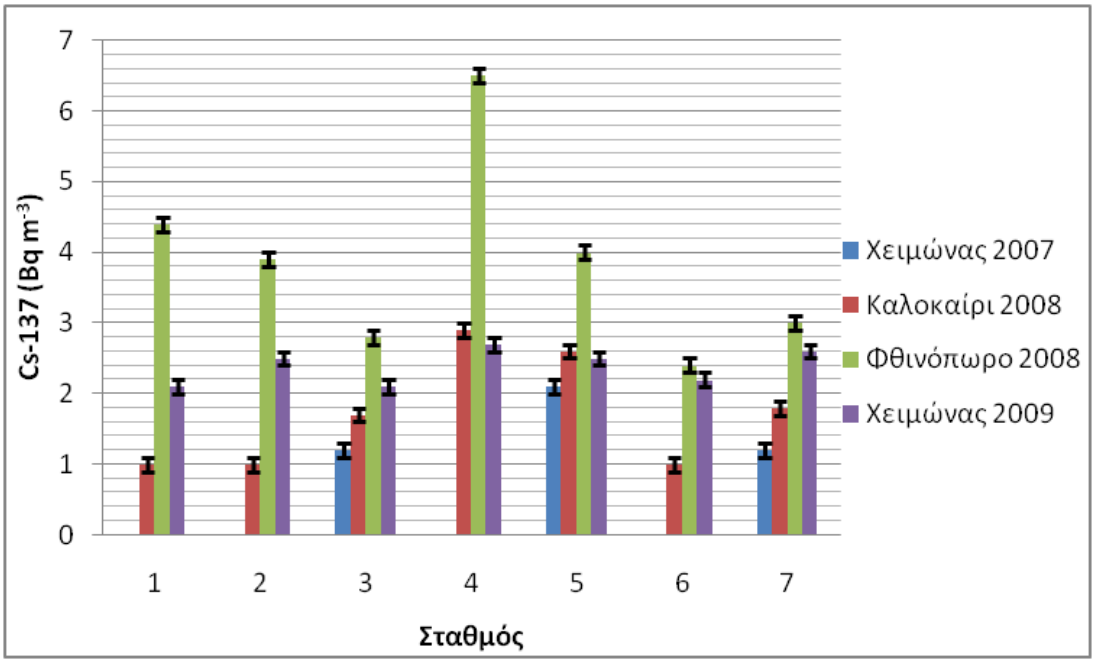
9.6.3 Καίσιο – 137 (^{137}Cs)

Στην Εικόνα 9.59 παρατίθεται η εποχιακή διακύμανση του ^{137}Cs στην επιφανειακή ζώνη των σταθμών δειγματοληψίας. Υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται το καλοκαίρι στους σταθμούς. Αυτό προκαλείται από την εξάτμιση της επιφάνειας λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που παρατηρούνται κατά το καλοκαίρι.



Εικόνα 9.59: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης ενεργότητας του ^{137}Cs στην επιφάνεια των σταθμών

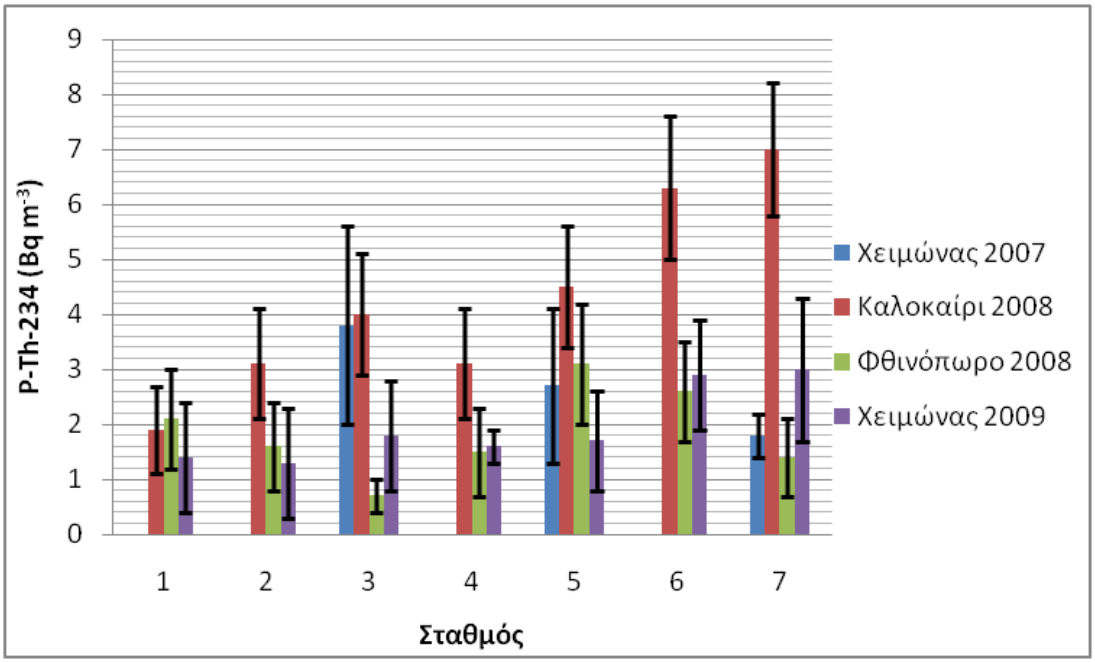
Η διακύμανση για την πυθμιαία ζώνη των σταθμών φαίνεται στην Εικόνα 9.60. Διαφαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του ^{137}Cs έχουν αυξηθεί στον πυθμένα κατά το φθινόπωρο. Αυτό πιθανότατα προκλήθηκε ως αποτέλεσμα της βύθισης των πυκνότερων επιφανειακών υδάτων μετά την κατάρρευση του θερμοκλινούς. Η διεργασία αυτή πιθανότατα συμπαρασύρει το διαλυτό ^{137}Cs το οποίο πλέον βρίσκεται αυξημένο σε βαθύτερες ζώνες. Κατά τη διαδικασία βύθισης αυτών των υδάτων ειναι δυνατό να προκύψει αναμόχλευση του βυθού. Η αναμόχλευση αυτή φαίνεται ότι επαναφέρει στη στήλη κάποιο ποσοστό καισίου, πράγμα το οποίο πιστοποιείται με την ύπαρξη ακραίων τιμών σε μεγάλα βάθη (πχ. S.4). Η διαδικασία φαίνεται να τελειώνει με την πλήρη ανάμιξη των στρωμάτων το χειμώνα. Το ^{137}Cs δεν βρέθηκε προσροφημένο σε σωματίδια (μικρότερο του ορίου ανίχνευσης) σε κανένα σταθμό δειγματοληψίας.



Εικόνα 9.60: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης ενεργότητας του ^{137}Cs στον πυθμένα των σταθμών

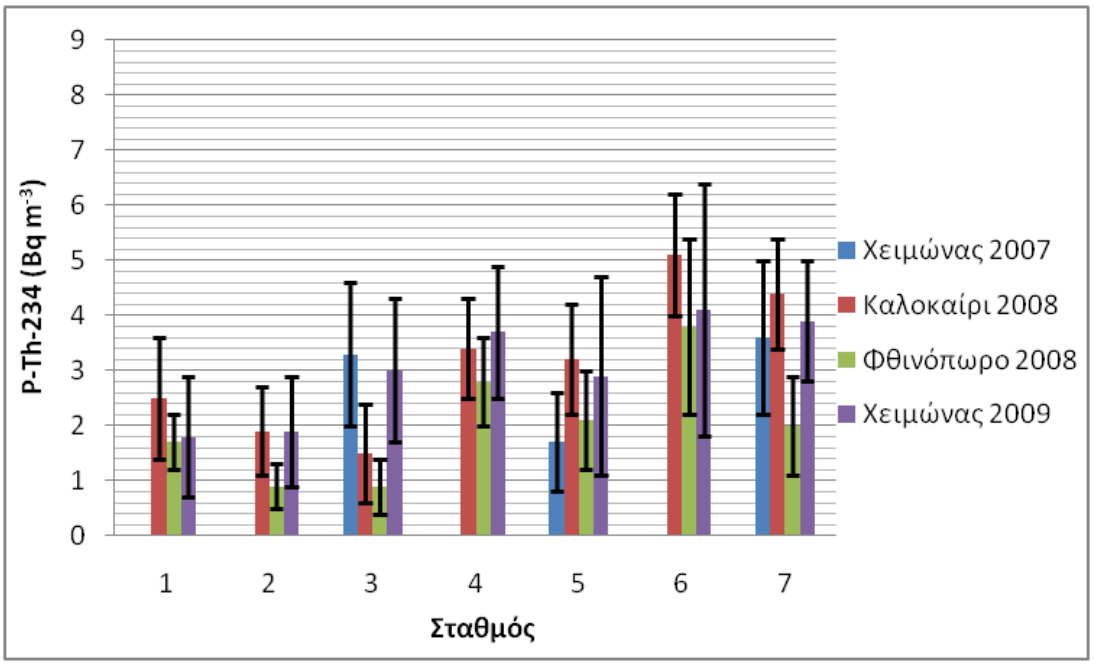
9.6.4 Θόριο – 234 (^{234}Th)

Η εποχιακή διακύμανση του σωματιδιακού ^{234}Th στην επιφάνεια των σταθμών παρουσιάζει την ίδια τάση με αυτή της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM) (Εικόνα 9.61). Υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται τους καλοκαιρινούς μήνες, ως αποτέλεσμα πιθανών ατμοσφαιρικών επιδράσεων, της στρωμάτωσης της στήλης και της σταθερότητας των υδάτων. Οι διεργασίες αυτές φαίνεται ότι συμβάλλουν στη συγκέντρωση περισσότερων σωματιδίων στην επιφάνεια.



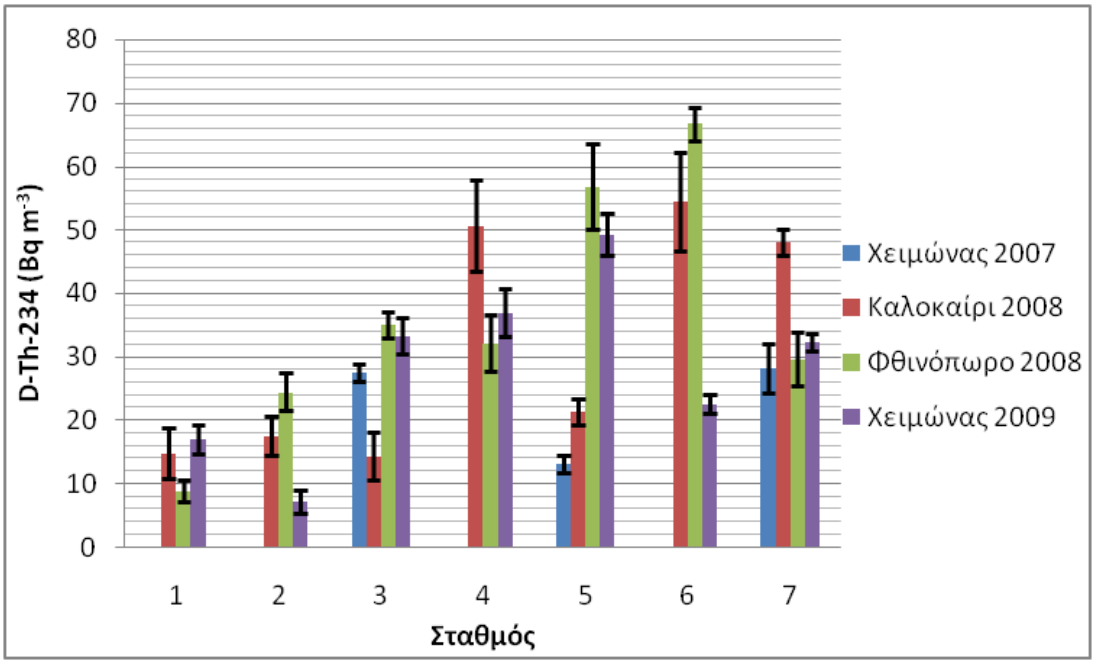
Εικόνα 9.61: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης ενεργότητας του σωματιδιακού ^{234}Th στην των σταθμών

Όσον αφορά στους πυθμένες, οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού ^{234}Th, φαίνεται πως υπάρχει μια παρόμοια τάση, όπως στην επιφάνεια, αλλά όχι αυστηρά σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας (Εικόνα 9.62).



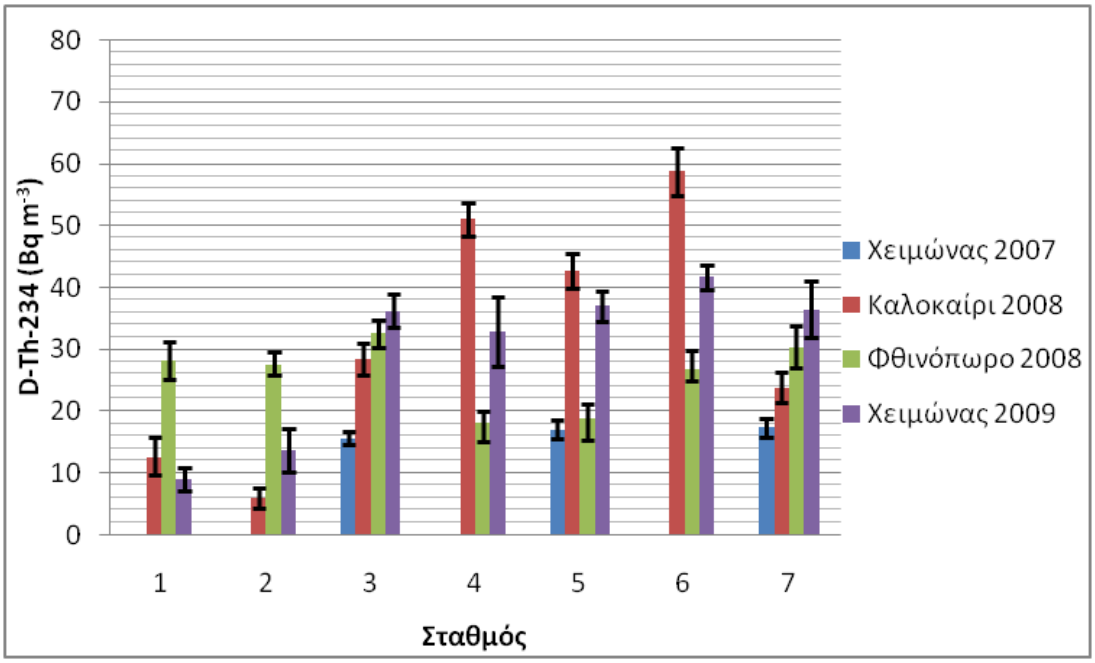
Εικόνα 9.62: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης ενεργότητας του σωματιδιακού ^{234}Th στον πυθμένα των σταθμών

Το διαλυτό ^{234}Th στην επιφάνεια των σταθμών παρουσιάζει μέγιστο μεταξύ καλοκαιριού και φθινοπώρου, ως αποτέλεσμα της έντονης εξάτμισης των υδάτων σε συνδυασμό με τις πρώτες βροχοπτώσεις που προκαλούν απόπλυση της γης το φθινόπωρο (Εικόνα 9.63). Εξαίρεση είναι ο σταθμός S.1 στο κέντρο του Κόλπου της ελευσίνας, ο οποίος φαίνεται να δέχεται έντονες επιδράσεις από τη στεριά τους χειμερινούς μήνες.



Εικόνα 9.63: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης ενεργότητας του διαλυτού ^{234}Th στην επιφάνεια των σταθμών

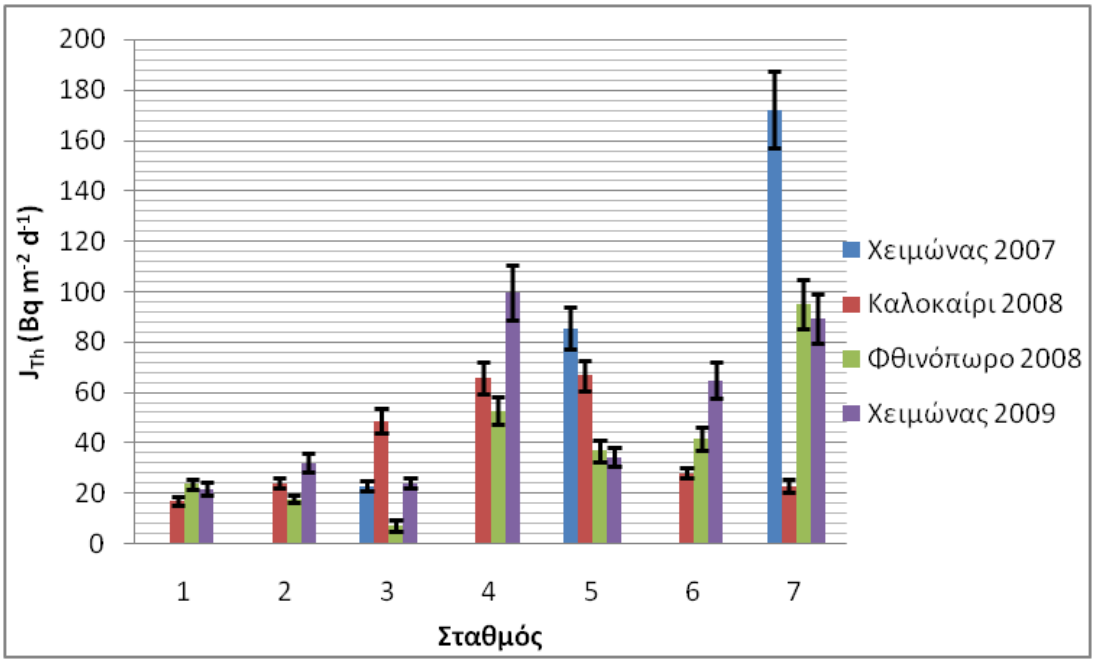
Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού ^{234}Th στους πυθμένες δε δείχνουν καμμιά σαφή εποχιακή τάση και δε μοιάζουν καθόλου με αυτές του διαλυτού ^{137}Cs (Εικόνα 9.64). Στην περίπτωση του ^{234}Th διεργασίες όπως η προσρόφηση σε σωματίδια και ταυτόχρονη καταβύθιση τους είναι πιο σημαντικές. Ένας εναλλακτικός μηχανισμός για τις αυξημένες συγκεντρώσεις σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th το καλοκαίρι και το φθινόπωρο προτείνεται παρακάτω στα συμπεράσματα.



Εικόνα 9.64: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης ενεργότητας του διαλυτού ^{234}Th στον πυθμένα των σταθμών

9.6.5 *Εποχιακή τάση των ρυθμών προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th (J_{Th}) στα βυθιζόμενα σωματίδια*

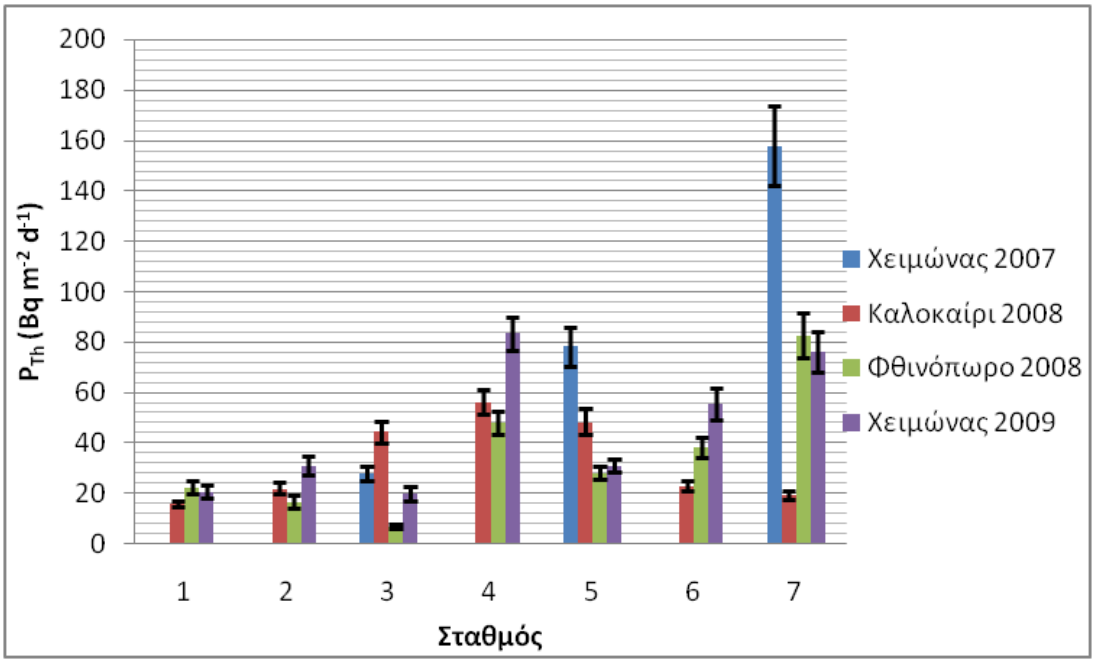
Η εποχιακή διακύμανση των ρυθμών προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα βυθιζόμενα σωματίδια παρατίθεται στην Εικόνα 9.65. Μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι γενικά υψηλότερες τιμές εμφανίζονται το χειμώνα με εξαιρέσεις το σταθμό S.1 και S.3. Βλέποντας κανείς την εποχιακή διακύμανση της ολικής αιωρούμενης ύλης (TSM), η οποία δείχνει ότι υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται το καλοκαίρι (Εικόνα 9.54), θα περίμενε κανείς να παρατηρούνται υψηλότεροι ρυθμοί προσρόφησης την ίδια περίοδο, όπου τα διαθέσιμα σωματίδια είναι περισσότερα. Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει, πιθανότατα λόγω της διαφορετικής φύσης των αποτιθέμενων σωματιδίων. Βλέποντας και τις εποχιακές διακυμάνσεις του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th (Εικόνα 9.61, Εικόνα 9.62, Εικόνα 9.63 και Εικόνα 9.64), ο προτεινόμενος μηχανισμός στην περιοχή του Σαρωνικού Κόλπου και Κόλπου Ελευσίνας θα μπορούσε να είναι: Το διαλυτό ^{234}Th προσροφάται έντονα στα σωματίδια το χειμώνα και λιγότερο έντονα το καλοκαίρι και το φθινόπωρο και γιαυτό το λόγο προσδιορίζονται υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυτού ^{234}Th (συσσωρευμένου) το καλοκαίρι και το φθινόπωρο.



Εικόνα 9.65: Εποχιακή διακύμανση των ρυθμών προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th μετά από ολοκλήρωση των τιμών στο συνολικό βάθος των σταθμών δειγματοληψίας

9.6.6 Εποχιακή τάση των ροών καταβύθισης του σωματιδιακού ^{234}Th (P_{Th})

Στην Εικόνα 9.66 φαίνεται η εποχιακή διακύμαση των ροών του σωματιδιακού ^{234}Th για κάθε σταθμό και εποχή δειγματοληψίας. Και εδώ υψηλότερες ροές προκύπτουν στις ψυχρές εποχές του έτους με εξαίρεση του σταθμούς S.1 και S.3, όπου οι διαφορές από εποχή σε εποχή είναι μικρές. Συνεπώς, μπορεί να συμπεράνει κανείς τον εξής μηχανισμό, αυτή τη φορά συνδυασμένο με το μηχανισμό που ήδη προτάθηκε προηγούμενα για τους ρυθμούς προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα σωματίδια: Το διαλυτό ^{234}Th προσροφάται έντονα στα σωματίδια κατά τη διάρκεια του χειμώνα και λιγότερο έντονα κατά τη θερινή περίοδο (καλοκαίρι και φθινόπωρο). Την ίδια στιγμή, το παραγόμενο σωματιδιακό ^{234}Th καταβυθίζεται έντονα κατά την ίδια περίοδο. Η ροή μειώνεται τους επόμενους μήνες (όπως ακριβώς και ο ρυθμός προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th) και για αυτό το λόγο περισσότερο σωματιδιακό (όπως και διαλυτό) ^{234}Th προσδιορίζεται το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχα τα οποία βρέθηκαν από τους Benitez-Nelson et al. (2001)[268] (Ειρηνικός), Muir et al. (2005)[240] (Θερμαϊκός) κ.α.

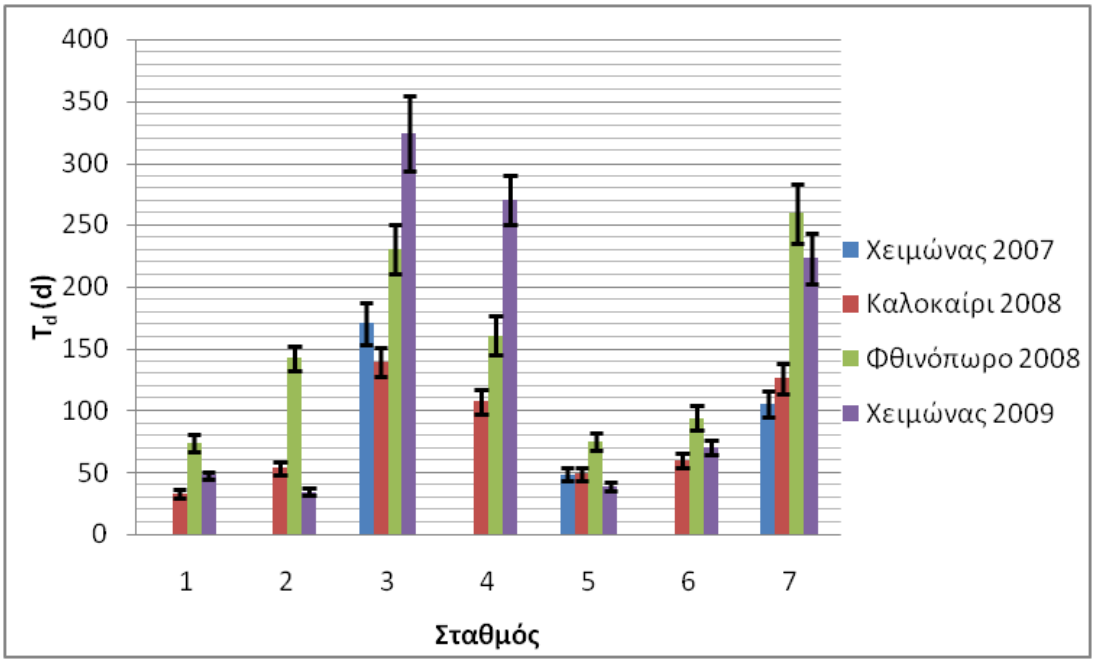


Εικόνα 9.66: Εποχιακή διακύμανση των ροών καταβύθισης του σωματιδιακού ^{234}Th μετά από ολοκλήρωση των τιμών στο συνολικό βάθος των σταθμών δειγματοληψίας

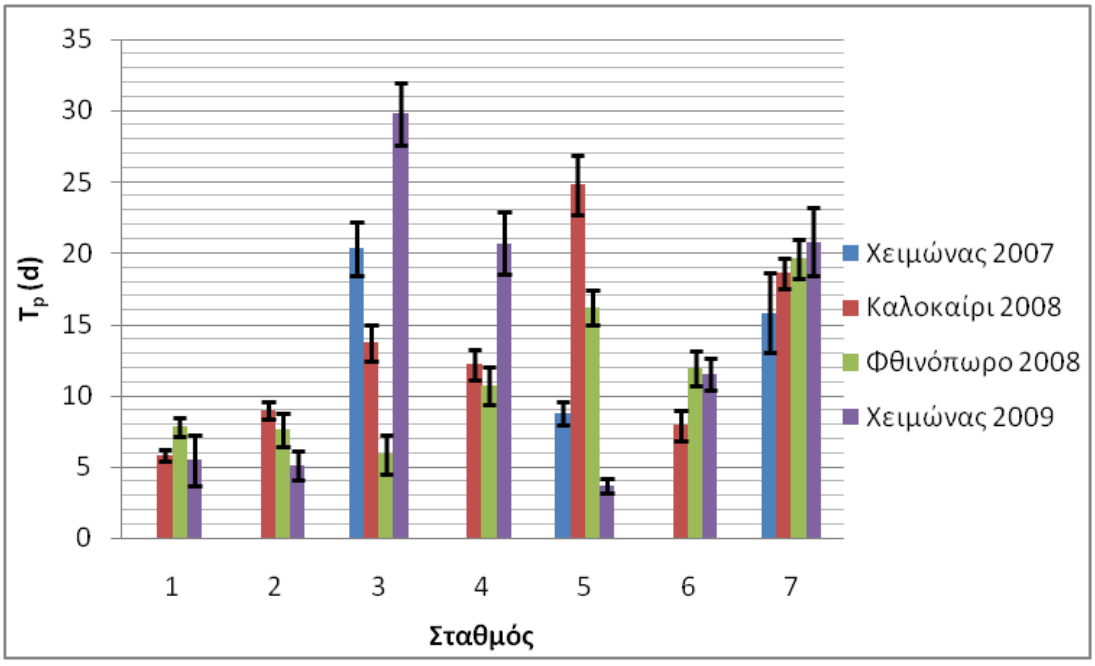
9.6.7 Εποχιακή τάση των χρόνων παραμονής διαλυτού και σωματιδιακού ^{234}Th

Οι χρόνοι παραμονής του διαλυτού ^{234}Th πριν προσροφηθούν στα σωματίδια εμφανίζουν μέγιστα το χειμώνα στους σταθμούς S.3 και S.4, ενώ στους υπόλοιπους το φθινόπωρο (Εικόνα 9.67). Οι ρυθμοί προσρόφησης, ως αντιστρόφως ανάλογοι του χρόνου παραμονής, δεν δικαιολογούν τα αποτελέσματα αυτά, λόγω του ότι εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό και από τη συγκέντρωση ενεργότητας του διαλυτού ^{234}Th. Γεγονός πάντως είναι ότι στους 2 σταθμούς εντός του Κόλπου της Ελευσίνας (S.1 και S.2) και τους 3 του Σαρωνικού (S.5, S.6, S.7), το διαλυτό ^{234}Th παραμένει για περισσότερο χρόνο στη στήλη το φθινόπωρο, ενώ στους S.3 και S.4 το χειμώνα.

Όσον αφορά στους χρόνους παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th (Εικόνα 9.68) σίγουρα δεν υπάρχει σαφής τάση. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο πολύπλοκο των διεργασιών που συμβαίνουν στα σωματίδια (πχ. επαναιώρηση ιζημάτων, προσρόφηση, εκρόφηση, αποσυσσωμάτωση, συσσωμάτωση, καθίζηση κλπ.)



Εικόνα 9.67: Εποχιακή διακύμανση των χρόνων παραμονής του διαλυτού ^{234}Th μετά από ολοκλήρωση των τιμών στο συνολικό βάθος των σταθμών δειγματοληψίας

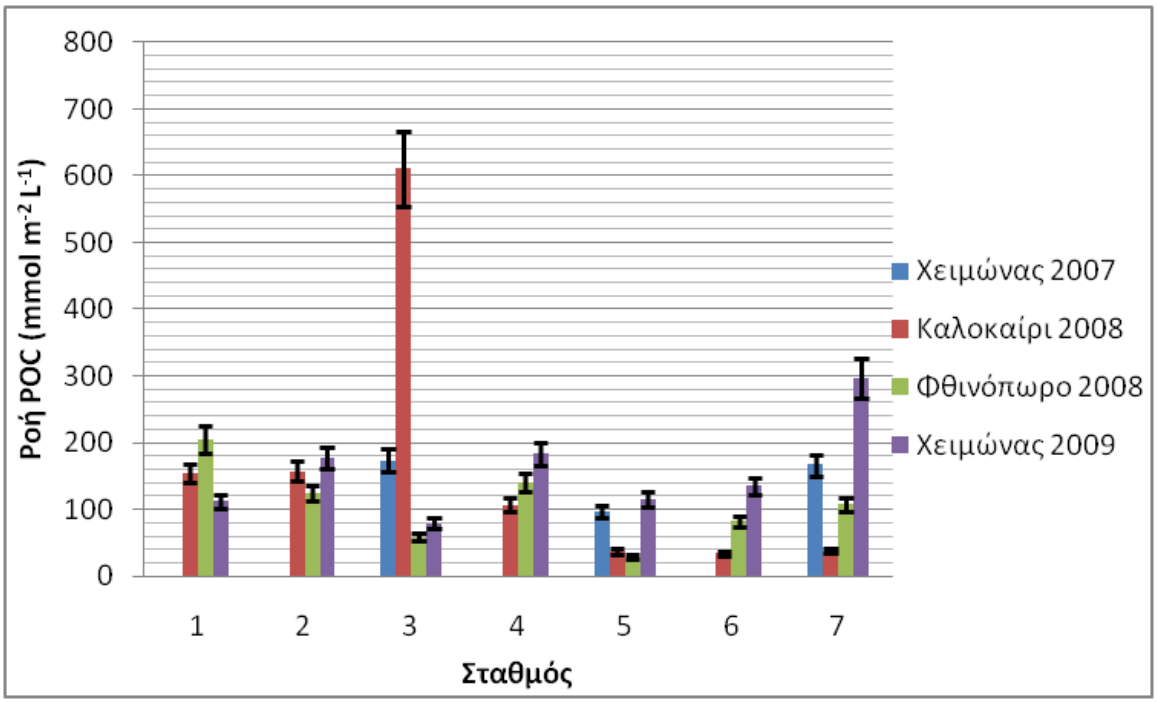


Εικόνα 9.68: Εποχιακή διακύμανση των χρόνων παραμονής του σωματιδιακού ^{234}Th μετά από ολοκλήρωση των τιμών στο συνολικό βάθος των σταθμών δειγματοληψίας

9.6.8 Εποχιακή τάση της ροής του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα

Η εποχιακή διακύμανση του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα παρατίθεται στην Εικόνα 9.69. Στην περιοχή της Μεσογείου Θαλάσσης, η οποία θεωρείται από τις πιο

ολιγοτροφικές στον κόσμο[cccvii cccviii cccix cccx cccxi]*, το μέγιστο της πρωτογενούς παραγωγής και της ροής των σωματιδίων που μεταφέρουν οργανικό άνθρακα επιτυγχάνεται στο τέλος του χειμώνα έως τις αρχές της άνοιξης. Αντίθετα, το ελάχιστο εμφανίζεται στο τέλος του καλοκαιριού, όπου η στρωματοποίηση της υδάτινης στήλης εμποδίζει τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών*[cccxii cccxiii cccxiv cccxv]*. Ακριβώς ο ίδιος μηχανισμός φαίνεται ότι ισχύει και για το Σαρωνικό Κόλπο, με υψηλότερες τιμές ροής POC να παρουσιάζονται το χειμώνα στους σταθμούς του Σαρωνικού Κόλπου (S.4 – S.7). Εξαίρεση παρουσιάζει ο σταθμός S.3 (νότια της νήσου Ψυτάλλειας), όπου το μέγιστο υπολογίζεται το καλοκαίρι, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων POC, σωματιδιακού ^{234}Th και υψηλών ροών σωματιδιακού ^{234}Th. Ο σταθμός S.1 (Κόλπος Ελευσίνας) παρουσιάζεται μέγιστο το φθινόπωρο. Στον Κόλπο της Ελευσίνας έχει παρατηρηθεί ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού, εκτός από το χειμώνα, και κατά τους φθινοπωρινούς μήνες, οπότε το μέγιστο στη ροή του σωματιδιακού POC οφείλεται στις βιολογικές δράσεις του φυτοπλαγκτού.*



Εικόνα 9.69: Εποχιακή διακύμανση της ροής του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) μετά από ολοκλήρωση των τιμών στο συνολικό βάθος των σταθμών δειγματοληψίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

10.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διατριβή συνοψίζονται ως εξής:

1. Με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους τις περιοχής μελέτης (αλατότητα, θερμοκρασία, pH, πυκνότητα) μπορεί να συμπεράνει κανείς τον εξής μηχανισμό: Η υδάτινη στήλη της περιοχής στρωματοποιείται τους καλοκαιρινούς μήνες, εμφανίζοντας χαρακτηριστικό θερμοκλινές μέχρι τα 50 m. Στα τέλη της φθινοπωρινής περιόδου το θερμοκλινές έχει αρχίσει να καταρρέει, με αποτέλεσμα τα πυκνότερα επιφανειακά στρώματα να καταβυθίζονται. Η υδάτινη στήλη αναμιγνύεται κατά τους χειμερινούς μήνες, λόγω των καιρικών συνθηκών. Εξαιρέσεις από το μηχανισμό μπορούν να προκύψουν στις περιοχές πέριξ της νήσου Ψυτάλλειας, όπου εκρέουν χαμηλής αλατότητας ύδατα από τη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων, τα οποία μπορεί να δημιουργήσουν πρόσκαιρη στρωμάτωση της στήλης ακόμη και κατά τη χειμερινή περίοδο (πχ. χειμώνας 2007).
2. Οι συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM) κυμαίνονται μεταξύ 121 – 631 μg L^{-1} το χειμώνα 2007, μεταξύ 476 – 1883 μg L^{-1} το καλοκαίρι 2008, μεταξύ 331 – 974 μg L^{-1} το φθινόπωρο 2008 και μεταξύ 277 – 820 μg L^{-1} το χειμώνα 2009. Οι τιμές αυτές βρίσκονται στο υψηλότερο φάσμα τιμών σε σχέση με τη βιβλιογραφία, για περιοχές κλειστών θαλάσσων. Ωστόσο, είναι συγκρίσιμες με αυτές που έχουν προηγούμενα παρατηρηθεί στην ίδια περιοχή και που πιθανότατα οφείλονται σε αστικές (αλιευτικές εργασίες) και βιομηχανικές επιδράσεις (εκροές αποβλήτων), καθώς και σε επιδράσεις από το φυσικό περιβάλλοντα χώρο (απορροές από τη στεριά – κατακρήμνιση σωματιδίων).
3. Υψηλότερες συγκεντρώσεις TSM λαμβάνονται την καλοκαιρινή περίοδο, είτε στην επιφανειακή, είτε στον πυθμένα (με ελάχιστες εξαιρέσεις) δείχνοντας ότι περισσότερα σωματίδια είναι διαθέσιμα αυτή την εποχή για μεταφορά ουσιών σε μεγαλύτερα βάθη.
4. Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) κυμαίνονται μεταξύ 109 – 370 μmol C L^{-1} το χειμώνα 2007, μεταξύ 58 – 2433 μmol C L^{-1} το καλοκαίρι 2008, μεταξύ 65 – 2013 μmol C L^{-1} το φθινόπωρο 2008 και από χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης έως 433 μmol C L^{-1} το χειμώνα 2009. Οι ακραίες τιμές που παρατηρούνται το καλοκαίρι και το φθινόπωρο λαμβάνονται στους σταθμούς S.3 (νήσος Ψυτάλλεια) σε βάθος 60 m και στο σταθμό S.5 (στο αγκυροβόλιο Πειραιώς) σε βάθος 35 m, αντίστοιχα. Οι τιμές

θεωρούνται υψηλές σε σχέση με διάφορες περιοχές της Μεσογείου για τις οποίες αναφέρονται τέτοιες μετρήσεις. Παραταύτα, είναι στο ίδιο επίπεδο σε σύγκριση με παρελθοντικές αναφορές για την ίδια περιοχή.

5. Οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) κυμαίνονται μεταξύ 1.2 – 28.6 μmol C L^{-1} το χειμώνα 2007, μεταξύ 1.8 – 27.8 μmol C L^{-1} το καλοκαίρι 2008, μεταξύ 1.4 – 28.4 μmol C L^{-1} το φθινόπωρο 2008 και από χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης έως 11.2 μmol C L^{-1} το χειμώνα 2008. Οι ακραίες τιμές που παρατηρούνται το καλοκαίρι και το φθινόπωρο λαμβάνονται στους ίδιους σταθμούς, όπως στην περίπτωση του DOC (S.3 σε βάθος 60 m και S.5 σε βάθος 35 m, αντίστοιχα). Οι τιμές είναι αυξημένες σε σύγκριση με παρόμοιες περιοχές της Μεσογείου, αλλά συγκρίσιμες με τιμές από την ίδια περιοχή όπως προκύπτει από προηγούμενες αναφορές.
6. Από τις συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα προκύπτει ότι περισσότερο φορτισμένη οργανικά είναι η περιοχή εντός του Κόλπου της Ελευσίνας Αυτό οφείλεται στο ότι στην περιοχή βρίσκονται οι κύριες πηγές άνθρακα της περιοχής.
7. Εποχιακή τάση του οργανικού άνθρακα δεν παρατηρείται στην περιοχή. Αυτό προκαλείται εξαιτίας των συνεχόμενων ανθρωπογενών επιδράσεων, καθόλη τη διάρκεια του έτους, οι οποίες χαρακτηρίζουν την περιοχή του Σαρωνικού Κόλπου και Κόλπου της Ελευσίνας και υπερκαλύπτουν τις εποχιακές τάσεις που θα προκαλούνταν από τα βιοτικά και αβιοτικά στοιχεία του οικοσυστήματος.
8. Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του ^{137}Cs κυμαίνονται μεταξύ 1.2 ± 0.1 και 3.2 ± 0.1 Bq m^{-3} το χειμώνα 2007, μεταξύ 1.0 ± 0.1 και 4.8 ± 0.1 Bq m^{-3} το καλοκαίρι 2008, μεταξύ 2.0 ± 0.1 και 6.5 ± 0.1 Bq m^{-3} το φθινόπωρο 2008 και μεταξύ 1.5 ± 0.1 και 3.4 ± 0.1 Bq m^{-3} το χειμώνα 2009, ανάλογα με το βάθος και το σταθμό δειγματοληψίας. Σε σύγκριση με άλλες περιοχές, οι τιμές του ^{137}Cs βρίσκονται στο χαμηλότερο επίπεδο τείνοντας στις συγκεντρώσεις της προ Chernobyl εποχής. Το γεγονός αυτό δείχνει την ασθενή επιρροή των υδάτων της περιοχής μελέτης από εκροές από τη στεριά (μέσω διάβρωσης και μεταφοράς από γλυκά υδάτων που καταλήγουν στη θαλάσσια λεκάνη), καθώς επίσης και από τα αντίστοιχα ύδατα του Βορειο-ανατολικού Αιγαίου, μέσω των επικρατούντων ρευμάτων.
9. ^{137}Cs σε σωματιδιακή μορφή δεν προσδιορίστηκε (LOD = 0.01 Bq m^{-3}). Συνεπώς, πρέπει να αναθεωρηθεί η πεποίθηση που αποκομίστηκε πριν το Chernobyl για τις μορφές του ^{137}Cs στο θαλάσσιο περιβάλλον (70 % διαλυτό, 23 % προσροφημένο σε σωματίδια, 7 % σε κολλοειδή μορφή), αφού με βάση τις τιμές του διαλυτού κλάσματος σε συνδυασμό με το χαμηλό όριο ανίχνευσης που επετεύχθη έπρεπε να είχε προσδιοριστεί και σωματιδιακό ^{137}Cs.

10. Όσον αφορά στην εποχιακή διακύμανση του ^{137}Cs, υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται την καλοκαιρινή και φθινοπωρινή περίοδο στην επιφάνεια των σταθμών, ως αποτέλεσμα της εξάτμισης των υδάτων. Στον πυθμένα, υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται το φθινόπωρο. Το γεγονός αυτό ενισχύει το μηχανισμό που προαναφέρθηκε και αφορά στην κατάρρευση του θερμοκλινούς με απότομη βύθιση των πυκνότερων θαλάσσιων μαζών το φθινόπωρο.
11. Από τις μετρήσεις ^{234}Th και μετά τη σύγκριση με το υπολογισμένο από την αλατότητα ^{238}U σε διάφορα βάθη της υδάτινης στήλης προκύπτει ότι το χειμώνα 2007 υπάρχει ισχυρή απόκλιση από την ισορροπία και άρα ροή σωματιδίων προς μεγαλύτερα βάθη. Το καλοκαίρι 2008 σε ορισμένους σταθμούς (S.4 – 0 m και S.6 – 0 m, S.1 – 15 m και S.7 – 100 m, S.5 – 90 m και S.6 – 100 m, S.4 – 200 m) παρατηρείται υπέρβαση της ισορροπίας μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U, η οποία οφείλεται σε φαινόμενα επιφανειακής μεταφοράς λόγω ρευμάτων, διάχυσης διαλυτού ^{234}Th από άλλα βάθη ή περιοχές της υδάτινης στήλης και επαναδιάλυσης ^{234}Th από την περιοχή των ιζημάτων. Το φθινόπωρο 2008 συμβαίνουν παρόμοια φαινόμενα σε ορισμένους σταθμούς (S.5 – 0 m και S.6 – 0 m, S.3 – 15 m και S.4 – 100 m), αλλά σε πολύ μικρότερη κλίμακα, ενώ επαναιώρηση ή επαναδιάλυση ^{234}Th από τα ιζήματα δε φαίνεται να υπάρχει. Τέλος, το χειμώνα 2009 παρατηρούνται χαμηλές τιμές ^{234}Th σε σχέση με αυτές του ^{238}U, οπότε έντονη ροή σωματιδίων που μεταφέρουν ^{234}Th στους περισσότερους σταθμούς. Εξαιρέσεις παρουσιάζονται στους S.4 (200 m) S.5 (0 και 100 m), S.6 (100 m) και S.7 (200 m). Στους πυθμένες των σταθμών S.4 – S.7 η υπέρβαση ξεκάθαρα οφείλεται σε επαναιώρηση σωματιδίων από την περιοχή των ιζημάτων.
12. Οι υπολογισμένες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th προς τα ιζήματα και οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα σωματίδια το χειμώνα 2007 κυμαίνονται μεταξύ 3.8 ± 1.9 και 86.7 ± 43.1 Bq m^{-2} d^{-1} και μεταξύ 0.7 ± 0.1 και 93.5 ± 11.0 Bq m^{-2} d^{-1}, αντίστοιχα. Το καλοκαίρι 2008 κυμαίνονται από αρνητικές έως 35.1 ± 3.2 Bq m^{-2} d^{-1} για το σωματιδιακό ^{234}Th και από αρνητικές έως 43.0 ± 3.0 Bq m^{-2} d^{-1} για το διαλυτό ^{234}Th. Το φθινόπωρο 2008 κυμαίνονται από αρνητικές έως 6.4 ± 3.9 Bq m^{-2} d^{-1} για το σωματιδιακό ^{234}Th και από αρνητικές έως 43.3 ± 2.6 Bq m^{-2} d^{-1} για το διαλυτό ^{234}Th. Τέλος, το χειμώνα 2009 οι αντίστοιχες τιμές κυμαίνονται από αρνητικές έως 57.4 ± 3.7 Bq m^{-2} d^{-1} για το σωματιδιακό ^{234}Th και από 1.8 ± 1.6 έως 68.4 ± 3.5 Bq m^{-2} d^{-1} για το διαλυτό ^{234}Th. Οι τιμές αυτές προκύπτουν μετά από ολοκλήρωση σε μικρά διαστήματα βάθους της υδάτινης στήλης και βρίσκονται στο υψηλότερο επίπεδο σε σχέση με τη βιβλιογραφία.
13. Μετά από ολοκλήρωση στο συνολικό βάθος της υδάτινης στήλης των σταθμών, οι προκύπτουσες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th και οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού

^{234}Th το χειμώνα 2007 κυμαίνονται μεταξύ 27.9 ± 2.9 και 157.8 ± 15.8 Bq m^{-2} d^{-1} και μεταξύ 23.1 ± 2.2 και 172.2 ± 15.3 Bq m^{-2} d^{-1}. Οι αντίστοιχες τιμές το καλοκαίρι 2008 είναι μεταξύ 15.9 ± 1.0 και 56.3 ± 5.1 Bq m^{-2} d^{-1} και μεταξύ 17.0 ± 1.9 και 66.9 ± 6.1 Bq m^{-2} d^{-1}. Το φθινόπωρο 2008 οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 6.8 ± 0.8 και 82.8 ± 8.9 Bq m^{-2} d^{-1} και μεταξύ 7.4 ± 1.3 και 95.2 ± 9.7 Bq m^{-2} d^{-1}. Τέλος, το χειμώνα 2009 οι τιμές ποικίλλουν μεταξύ 19.8 ± 2.9 και 83.4 ± 6.8 Bq m^{-2} d^{-1} και μεταξύ 21.8 ± 2.7 και 99.6 ± 10.8 Bq m^{-2} d^{-1}. Υψηλοτερες τιμές ροών και ρυθμών προσρόφησης παρατηρείται τους χειμερινούς μήνες.

14. Σχετικά με τον κύκλο των σωματιδίων τα οποία μεταφέρουν ^{234}Th μπορεί να συμπεράνει κανείς τον εξής μηχανισμό: Το διαλυτό ^{234}Th προσροφάται έντονα στα σωματίδια το χειμώνα και λιγότερο έντονα το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Την ίδια στιγμή, το παραγόμενο σωματιδιακό ^{234}Th καταβυθίζεται εντονότερα επίσης την ίδια εποχή. Η ροή μειώνεται τις επόμενες εποχές (όπως ακριβώς και ο ρυθμός προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th) και για αυτό το λόγο περισσότερο σωματιδιακό (όπως και διαλυτό) ^{234}Th προσδιορίζεται το καλοκαίρι και το φθινόπωρο.
15. Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th το χειμώνα 2007 κυμαίνονται μεταξύ 2.3 ± 1.1 – 10.9 ± 5.4 d και μεταξύ 10.9 ± 1.9 – 86.2 ± 3.4 d, αντίστοιχα. Το καλοκαίρι 2008 οι αντίστοιχες τιμές ποικίλλουν από αρνητικές έως 16.7 ± 0.2 d και από αρνητικές έως 102.4 ± 10.0 d, το φθινόπωρο 2008 από αρνητικές έως 13.2 ± 0.3 d και από αρνητικές έως 116.8 ± 9.8 d και τέλος το χειμώνα 2009 από αρνητικές έως 17.1 ± 2.9 d και από 6.6 ± 0.7 έως 152.2 ± 14.3 d. Οι τιμές αυτές προκύπτουν μετά από ολοκλήρωση των τιμών σε μικρά διαστήματα βάθους της υδάτινης στήλης των σταθμών.
16. Μετά από ολοκλήρωση στο συνολικό βάθος της υδάτινης στήλης των σταθμών δειγματοληψίας, οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th το χειμώνα 2007 κυμαίνονται μεταξύ 8.8 ± 0.8 – 20.3 ± 1.9 d και μεταξύ 48.4 ± 5.2 – 170.2 ± 17.1 d, αντίστοιχα. Το καλοκαίρι 2008 οι αντίστοιχες τιμές ποικίλλουν από 5.8 ± 0.4 – 24.8 ± 2.1 d και από 33.1 ± 3.1 – 139.3 ± 12.1 d, το φθινόπωρο 2008 από 5.9 ± 0.6 – 19.6 ± 1.4 d και από 73.5 ± 7.1 – 259.4 ± 24.1 d και τέλος το χειμώνα 2009 από 5.1 ± 1.0 – 29.8 ± 2.2 d και από 34.5 ± 3.1 – 324.0 ± 30.1 d. Σαφής τάση των ρυθμών προσρόφησης δε φαίνεται να υπάρχει, ενώ οι τιμές αυτές βρίσκονται στο υψηλότερο επίπεδο σε σχέση με τη βιβλιογραφία.
17. Οι ροές του POC προς τις βαθύτερες ζώνες κυμαίνονται από 1.4 ± 0.1 έως 88.8 ± 6.1 mmol m^{-2} L^{-1} το χειμώνα 2007, από αρνητικές έως 134.7 ± 12.1 mmol m^{-2} L^{-1} το καλοκαίρι 2008, από αρνητικές έως 139.6 ± 12.1 mmol m^{-2} L^{-1} το φθινόπωρο 2008 και από αρνητικές έως 182.5 ± 16.2 mmol m^{-2} L^{-1} το χειμώνα 2009. Οι τιμές αυτές

προκύπτουν μετά από ολοκλήρωση σε μικρά διαστήματα βάθους της υδάτινης στήλης των σταθμών δειγματοληψίας.

18. Μετά από ολοκλήρωση σε ολόκληρο το βάθος της υδάτινης στήλης των σταθμών οι ροές του POC κυμαίνονται από 96.2 ± 9.0 – 173.5 ± 17.2 mmol m^{-2} L^{-1} το χειμώνα 2007, από 33.7 ± 4.1 – 610.9 ± 56.1 mmol m^{-2} L^{-1} το καλοκαίρι 2008, από 28.4 ± 3.1 – 205.2 ± 20.1 mmol m^{-2} L^{-1} το φθινόπωρο 2008 και από 78.8 ± 8.1 – 296.8 ± 30.1 mmol m^{-2} L^{-1} το χειμώνα 2009. Οι τιμές αυτές είναι πολύ υψηλότερες από αυτές που αναφέρονται σε άλλες παρόμοιες ή μη περιοχές, εξαιτίας της ιδιάζουσας γεωμορφολογίας της περιοχής σε συνδυασμό με τις έντονες βιολογικές δράσεις.
19. Σχετικά με την εποχιακή διακύμανση της ροής του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα, αυξημένες τιμές παρατηρούνται προς το τέλος του χειμώνα, λόγω έντονης πρωτογενούς παραγωγής και χαμηλότερες τιμές το καλοκαίρι, όπου η στρωμάτωση εμποδίζει τη διάθεση θρεπτικών. Εξαίρεση παρουσιάζει ο σταθμός S.3 (νότια της νήσου Ψυτάλλειας), όπου το μέγιστο υπολογίζεται το καλοκαίρι, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων POC, σωματιδιακού ^{234}Th και υψηλών ροών σωματιδιακού ^{234}Th, οι οποίες παρατηρούνται τη συγκεκριμένη εποχή. Το μέγιστο που παρατηρείται στο σταθμό S.1 (Κόλπος Ελευσίνας) το φθινόπωρο πιθανότατα οφείλεται στην ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού, που συμβαίνει στην περιοχή και την εν λόγω εποχή.
20. Οι χαμηλές συσχετίσεις μεταξύ TSM και σωματιδιακού ^{234}Th και TSM και POC δείχνουν ότι η μεταφορά του σωματιδιακού ^{234}Th και POC στις βαθύτερες ζώνες δεν ελέγχεται από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων της υδάτινης στήλης, πιθανότατα λόγω διαφορετικής φύσης και προέλευσης των σωματιδίων αυτών.
21. Εξετάζοντας τη συσχέτιση μεταξύ DOC και διαλυτού ^{234}Th βρέθηκαν ικανοποιητικές συσχετίσεις εξαιρώντας τις ακραίες τιμές DOC. Αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη κολλοειδών (πάνω από 50 % του DOC και σημαντικές ποσότητες διαλυτού ^{234}Th συνδέονται με κολλοειδή), τα οποία διαδραματίζουν κάποιο ρόλο στη μεταφορά του διαλυτού ^{234}Th στα βαθύτερα στρώματα, μέσω συσσωμάτωσης και καταβύθισης. Ωστόσο, αυτή η υπόθεση χρίζει μεγαλύτερης διερεύνησης.
22. Οι χαμηλές συσχετίσεις μεταξύ TSM και ροής PTh και μεταξύ TSM και ροής POC δείχνουν ότι η δυναμική των σωματιδίων στην περιοχή δεν επηρεάζεται από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων σε καμμιά από τις εποχές του έτους.
23. Ο προσδιορισμός της απόκλισης από την ισορροπία μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U, εκτός από την προσαρμογή στο μοντέλο με σκοπό τον υπολογισμό ροών και χρόνων παραμονής, αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την ποιοτική εξακρίβωση των σημαντικών διεργασιών της επαναδιάλυσης ^{234}Th (μέσω εκρόφησης από τα σωματίδια) και της επαναιώρησης σωματιδίων από την περιοχή των ιζημάτων.

10.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

1. Προσδιορισμός ροών σε διάφορα κλάσματα σωματιδίων, τα οποία υπάρχουν στο θαλάσσιο περιβάλλον (πχ. σωματίδια μεγέθους 1 – 10, 10 – 53, 53 – 100, > 100 μm).
2. Μελέτη ροών σωματιδίων στα οποία είναι προσροφημένες διάφορες ενώσεις (πχ. βαρέα μέταλλα, PAH's, biogenic silica κοκ.) σε συνδυασμό με το εργαλείο της προσυγκέντρωσης στο πεδίο.
3. Βελτιστοποίηση της μεθόδου για προσδιορισμούς του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα και αζώτου, μέσω δοκιμών άλλων τύπων προφίλτρων σωματιδίων (πχ. Nylon, Teflon, QM-A).
4. Εφαρμογή πολυπαραμετρικών μοντέλων (2-Box, 3-Box Models) στην ίδια περιοχή με σκοπό να συνδυστούν οι οικολογικές παράμετροι (πχ. οριζόντια και κατακόρυφη μεταφορά λόγω ρευμάτων, διάχυση κλπ.) ώστε το μοντέλο να αντικατοπτρίζει καλύτερα την πραγματικότητα.

11 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΝΟΜΩΝ ΚΑΙ ΜΟΡΦΩΝ ΡΑΔΙΟΪΣΟΤΟΠΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Κ. ΕΥΑΓΓΕΛΙΟΥ
Χημικός, MSc

Στην παρούσα διατριβή μελετάται η οριζόντια διασπορά και η κατακόρυφη κατανομή των ραδιονουκλιδίων ^{137}Cs, ^{234}Th και ^{238}U σε διάφορα βάθη της υδάτινης στήλης σε σχέση με τις μορφές (σωματιδιακή και διαλυτή), που κάθε ραδιονουκλίδιο βρίσκεται στο θαλάσσιο περιβάλλον, ανάλογα με την πηγή προέλευσης του και την αρχική του διασπορά. Επίσης, μελετάται η οριζόντια διασπορά και η κατακόρυφη κατανομή του σωματιδιακού (Particulate Organic Carbon, POC) και διαλυτού οργανικού άνθρακα (Dissolved Organic Carbon, DOC), με σκοπό την εξακρίβωση της ραδιολογικής επιβάρυνσης της περιοχής μελέτης συγκριτικά με τη συμβατική ρύπανση, καθώς και ο ρόλος των ραδιονουκλιδίων – ιχνοστοιχείων στις βιογεωχημικές περιβαλλοντικές πορείες. Επιχειρείται, επίσης, η δυναμική μελέτη των σωματιδίων στα οποία προσροφάται το ^{234}Th και ο οργανικός άνθρακα μέσω του υπολογισμού των ροών καταβύθισης τους από την υδάτινη στήλη στα ιζήματα και των αντίστοιχων χρόνων παραμονής με τη χρήση μονοδιάστατου μοντέλου, το οποίο βασίζεται στην απόκλιση από την ισορροπία μεταξύ ενός μακρόβιου μητρικού ραδιονουκλιδίου (^{238}U, $t_{½}$ = 4.47 x 10^9 y) και του βραχύβιου θυγατρικού του (^{234}Th, $t_{½}$ = 24.1 d). Το ίδιο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού των φυσικοχημικών ρυθμών προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th πάνω στα βυθιζόμενα σωματίδια και των χρόνων παραμονής του διαλυτού ^{234}Th στην υδάτινη στήλη πριν την προσρόφηση. Πρόσθετος στόχος της διατριβής είναι η προσαρμογή και επέκταση της μεθόδου της «επί τόπου» προσυγκέντρωσης με τη χρήση αντλίας δειγματοληψίας μεγάλου όγκου στον προσδιορισμό φυσικών ραδιονουκλιδίων (ραδιενεργή σειρά U) και στον προσδιορισμό συμβατικών ρύπων (σωματιδιακού – οργανικού άνθρακα,).Τέλος, μελετάται η χρήση της υπέρβασης του συνολικού ^{234}Th έναντι του ^{238}U, ως ένδειξη της επαναιώρησης των ιζημάτων.

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον προσδιορισμό των ραδιονουκλιδίων βασίζεται στην προσυγκέντρωση τους επί τόπου (*in situ*), με τη χρήση φυγοκεντρικής αντλίας. Οι χρησιμοποιούμενες αντλίες αποτελούνται από ένα κινητήρα, προφίλτρο για κατακράτηση

των σωματιδίων, τέσσερα καλύμματα πολυαιθυλενίου, που περιέχουν τα φίλτρα για τα διαλυτά συστατικά και ένα ροόμετρο για τη μέτρηση του όγκου του δείγματος.

Στην περίπτωση του διαλυτού ^{137}Cs η δέσμευση γίνεται σε φίλτρο εμποτισμένο στο εργαστήριο με $Cu_2Fe(CN)_6$, ενώ στην περίπτωση του ^{234}Th σε φίλτρο εμποτισμένο με MnO_2. Το τελικό δείγμα είναι στάχτη, που προέρχεται από την καύση των φίλτρων, στα οποία έχουν δεσμευτεί τα ραδιονουκλίδια. Το τελικό δείγμα φέρεται σε ειδικό κυάθιο μέτρησης για μέτρηση σε γ - φασματομετρική διάταξη. Για τις ανάγκες του μονοδιάστατου μοντέλου υπολογίζεται θεωρητικά η συγκέντρωση ενεργότητας του ^{238}U με βάση την αλατότητα, δεδομένου ότι το ^{238}U είναι πλήρως διαλυτό στο θαλάσσιο περιβάλλον. Σχετικά με το σωματιδιακό κλάσμα των ραδιονουκλιδίων, το χρησιμοποιούμενο προφίλτρο (διαμέτρου 142 mm και μεγέθους πόρων 0.6 μm, Whatman GF/A) μετράται απευθείας σε γ- φασματομετρική διάταξη. Όσον αφορά στον προσδιορισμό του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα, τα ίδια φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των ραδιονουκλιδίων σε σωματιδιακή φάση αναλύονται εν συνεχεία με στοιχειακή ανάλυση σε TruSpec CHN Leco analyzer. Το νερό που εχει εγκλωβιστεί μέσα στην αντλία (και άρα εχει ήδη φιλτραριστεί στα 0.6 μm) συλλέγεται σε μπουκαλάκια των 50 mL και αναλύεται σε Shimadzu TOC 5000 analyzer για διαλυτό άνθρακα

Με βάση τις φυσικοχημικές παραμέτρους τις περιοχής μελέτης (αλατότητα, θερμοκρασία, pH, πυκνότητα) προκύπτει ότι η υδάτινη στήλη της περιοχής στρωματοποιείται το καλοκαίρι, εμφανίζοντας χαρακτηριστικό θερμοκλινές μέχρι τα 50 m. Το φθινόπωρο το θερμοκλινές καταρρέει και τα πυκνότερα επιφανειακά στρώματα καταβυθίζονται. Η υδάτινη στήλη αναμιγνύεται το χειμώνα, λόγω των καιρικών συνθηκών.

Οι συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων υλικών (TSM) κυμαίνονται μεταξύ 121 έως 1883 μg L^{-1} αναλόγως του βάθους και της εποχής. Οι τιμές αυτές βρίσκονται στο υψηλότερο φάσμα σε σχέση με τη βιβλιογραφία, για περιοχές κλειστών θαλασσών. Ωστόσο, είναι συγκρίσιμες με αυτές που έχουν προηγούμενα παρατηρηθεί στην ίδια περιοχή και αποδίδονται σε αστικές (αλιευτικές εργασίες κ.α.) και βιομηχανικές επιδράσεις (εκροές αποβλήτων) και ελάχιστα σε επιδράσεις από τον φυσικό περιβάλλοντα χώρο (απορροές από τη στεριά – κατακρήμνιση σωματιδίων).

Υψηλότερες συγκεντρώσεις TSM λαμβάνονται την καλοκαιρινή περίοδο στην επιφάνεια και το φθινόπωρο στον πυθμένα (με ελάχιστες εξαιρέσεις) με αποτέλεσμα περισσότερα σωματίδια να είναι διαθέσιμα το καλοκαίρι για μεταφορά ^{234}Th και POC σε μεγαλύτερα βάθη

Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) κυμαίνονται από χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης (LOD = 42 μmol C L^{-1}) έως 2433 μmol C L^{-1} αναλόγως του βάθους και της εποχής δειγματοληψίας. Οι ακραίες τιμές που παρατηρούνται το καλοκαίρι και το φθινόπωρο λαμβάνονται στους σταθμούς S.3 (νήσος Ψυτάλλεια) σε βάθος 60 m και στο σταθμό S.5 (στο αγκυροβόλιο Πειραιώς) σε βάθος 35 m, αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) κυμαίνονται από χαμηλότερες του ορίου ανίχνευσης (LOD = 1.0 μmol C L^{-1}) έως 28.6 μmol C L^{-1}, ανάλογα με το βάθος και την εποχή δειγματοληψίας. Οι ακραίες τιμές που παρατηρούνται το καλοκαίρι και το φθινόπωρο λαμβάνονται στους ίδιους σταθμούς, όπως στην περίπτωση του DOC (S.3 – Ψυτάλλεια, σε βάθος 60 m και S.5 – αγκυροβόλειο Πειραιώς, σε βάθος 35 m, αντίστοιχα).

Από τις συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα προκύπτει ότι περισσότερο φορτισμένη οργανικά είναι η περιοχή εντός του Κόλπου της Ελευσίνας (S.1, S.2), και οι περιοχές γύρω από τον αγωγό εκροής από την Ψυτάλλεια (S.3, S.5). Αυτό αποδίδεται στις κύριες πηγές άνθρακα που υπάρχουν σε αυτές τις περιοχές (Κόλπος της Ελευσίνας και ΚΕΛ Ψυτάλλειας, αντίστοιχα).

Εποχιακή τάση του οργανικού άνθρακα δεν παρατηρείται στην περιοχή. Αυτό αποδίδεται στις συνεχόμενες αστικές και βιομηχανικές επιδράσεων, καθόλη τη διάρκεια του έτους, οι οποίες χαρακτηρίζουν το Σαρωνικό Κόλπο και Κόλπο της Ελευσίνας, υπερκαλύπτοντας τις εποχιακές τάσεις, που προκαλούνται απο βιοτικές και αβιοτικές αλλαγές του οικοσυστήματος.

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του ^{137}Cs κυμαίνονται από 1.0 ± 0.1 έως 6.5 ± 0.1 Bq m^{-3}, ανάλογα με το βάθος και την εποχή. Σε σύγκριση με άλλες περιοχές, οι τιμές του ^{137}Cs βρίσκονται στο χαμηλότερο επίπεδο τείνοντας στις συγκεντρώσεις της προ-Chernobyl εποχής.

^{137}Cs σε σωματιδιακή μορφή δεν προσδιορίστηκε (LOD = 0.01 Bq m^{-3}). Συνεπώς, πρέπει να αναθεωρηθεί η πεποίθηση που αποκομίστηκε πριν το Chernobyl για τις μορφές του ^{137}Cs στο θαλάσσιο περιβάλλον (70 % διαλυτό, 23 % προσροφημένο σε σωματίδια, 7 % σε κολλοειδή μορφή).

Όσον αφορά στην εποχιακή διακύμανση του ^{137}Cs, υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται την καλοκαιρινή και φθινοπωρινή περίοδο στην επιφάνεια των σταθμών, ως αποτέλεσμα της εξάτμισης των υδάτων. Στον πυθμένα, υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται το φθινόπωρο (βύθιση πυκνότερων επιφανειακών στρωμάτων μετά από κατάρρευση του θερμοκλινούς).

Από τη σύγκριση του σωματιδιο-δραστικού ^{234}Th με το πλήρως διαλυτό ^{238}U σε διάφορα βάθη της υδάτινης στήλης προκύπτει ισχυρή αρνητική απόκλιση από την ισορροπία (Th < U) στα περισσότερα στρώματα των σταθμών και άρα ροή σωματιδίων προς μεγαλύτερα βάθη. Ωστόσο, σε κάποια βάθη της στήλης παρατηρείται υπέρβαση της ισορροπίας μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U (Th > U), γεγονός που αποδίδεται σε φαινόμενα επιφανειακής μεταφοράς λόγω ρευμάτων, επαναδιάλυσης ^{234}Th από τα βυθιζόμενα σωματίδια ή τα ιζήματα, επαναιώρησης σωματιδίων από τα ιζήματα.

Οι υπολογισμένες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th προς τα ιζήματα και οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th στα σωματίδια για τα στρώματα που θεωρήθηκαν κυμαίνονται από αρνητικές (σημεία υπέρβασης ισορροπίας, Th > U) έως 86.7 ± 43.1 Bq m^{-2} d^{-1} και από αρνητικές (σημεία υπέρβασης ισορροπίας, Th > U) έως 93.5 ± 11.0 Bq m^{-2} d^{-1}, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο σε σχέση με τη βιβλιογραφία για παρόμοιες περιοχές.

Μετά από ολοκλήρωση σε ολόκληρο το βάθος της υδάτινης στήλης των σταθμών, οι προκύπτουσες ροές του σωματιδιακού ^{234}Th και οι ρυθμοί προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th κυμαίνονται από 6.8 ± 0.8 έως 157.8 ± 15.8 Bq m^{-2} d^{-1} και από 7.4 ± 1.3 και 172.2 ± 15.3 Bq m^{-2} d^{-1}. Υψηλότερες ροές και ρυθμοί προσρόφησης παρατηρούνται το χειμώνα.

Σχετικά με τον κύκλο των σωματιδίων τα οποία μεταφέρουν ^{234}Th μπορεί να συμπεράνει κανείς τον εξής μηχανισμό: Το διαλυτό ^{234}Th προσροφάται εντονότερα στα σωματίδια το χειμώνα και επίσης το παραγόμενο σωματιδιακό ^{234}Th καταβυθίζεται με μεγάλη ροή το χειμώνα. Η ροή μειώνεται τους επόμενους μήνες (και ο ρυθμός προσρόφησης του διαλυτού ^{234}Th) και άρα περισσότερο σωματιδιακό και διαλυτό ^{234}Th προσδιορίζεται το καλοκαίρι και το φθινόπωρο.

Οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th για τα στρώματα που θεωρήθηκαν κυμαίνονται από αρνητικές (σημεία υπέρβασης ισορροπίας, Th > U) έως 17.1 ±

2.9 d και από αρνητικές (σημεία υπέρβασης ισορροπίας, Th > U) έως 152.2 ± 14.3 d, αντίστοιχα.

Μετά από ολοκλήρωση στο συνολικό βάθος της υδάτινης στήλης των σταθμών, οι χρόνοι παραμονής του σωματιδιακού και διαλυτού ^{234}Th κυμαίνονται από 5.1 ± 1.0 έως 29.8 ± 2.2 d και από 33.1 ± 3.1 έως 324.0 ± 30.1 d, αντίστοιχα. Σαφής τάση δε φαίνεται να υπάρχει, ενώ οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τιμές της βιβλιογραφίας για παρόμοια περιβάλλοντα.

Οι ροές του POC στα στρώματα που θεωρήθηκαν κυμαίνονται από αρνητικές (σημεία υπέρβασης ισορροπίας, Th > U) έως 182.5 ± 16.2 mmol m^{-2} L^{-1}. Μετά από ολοκλήρωση στο συνολικό βάθος της στήλης των σταθμών οι ροές του POC κυμαίνονται από 28.4 ± 3.1 έως 296.8 ± 30.1 mmol m^{-2} L^{-1}. Οι τιμές αυτές είναι πολύ υψηλότερες από αυτές που αναφέρονται σε άλλες παρόμοιες ή μη περιοχές, εξαιτίας της έντονης γεωμορφολογίας της περιοχής σε συνδυασμό με τις βιολογικές δράσεις.

Σχετικά με την εποχιακή διακύμανση της ροής του POC, παρατηρούνται αυξημένες τιμές στο τέλος του χειμώνα, λόγω της πρωτογενούς παραγωγής και χαμηλότερες τιμές το καλοκαίρι, όπου η στρωμάτωση εμποδίζει τη διάθεση θρεπτικών. Εξαίρεση παρουσιάζει ο σταθμός S.3 (αγωγός ΚΕΛ Ψυτάλλειας), όπου το μέγιστο υπολογίζεται το καλοκαίρι, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων POC, σωματιδιακού ^{234}Th και υψηλών ροών σωματιδιακού ^{234}Th. Όμοια, στο σταθμό S.1 (Κόλπος Ελευσίνας) παρουσιάζεται μέγιστο το φθινόπωρο (άνθηση φυτοπλαγκτού).

Εξετάζοντας τη συσχέτιση μεταξύ DOC και διαλυτού ^{234}Th βρέθηκαν ικανοποιητικές συσχετίσεις εξαιρώντας τις ακραίες τιμές DOC. Αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη κολλοειδών (πάνω από 50 % του DOC και σημαντικές ποσότητες διαλυτού ^{234}Th συνδέονται με κολλοειδή), τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά του διαλυτού ^{234}Th στα βαθύτερα στρώματα, μέσω συσσωμάτωσης και καταβύθισης.

Οι χαμηλές συσχετίσεις μεταξύ TSM και σωματιδιακού ^{234}Th, TSM και POC, TSM και ροής σωματιδιακού ^{234}Th και μεταξύ TSM και ροής POC δείχνουν ότι η μεταφορά και η δυναμική του σωματιδιακού ^{234}Th και POC στα βαθύτερα στρώματα δεν ελέγχεται από την ποσότητα των διαθέσιμων σωματιδίων της υδάτινης στήλης.

Ο προσδιορισμός της απόκλισης από την ισορροπία μεταξύ ^{234}Th και ^{238}U, εκτός από την προσαρμογή στο μοντέλο με σκοπό τον υπολογισμό ροών και χρόνων παραμονής,

αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την ποιοτική εξακρίβωση σημαντικών βιογεωχημικών διεργασιών, όπως επαναδιάλυσης (μέσω εκρόφησης από τα σωματίδια), επαναιώρησης σωματιδίων από την περιοχή των ιζημάτων, μεταφοράς λόγω ρευμάτων.

12 SUMMARY

STUDY ON THE DISTRIBUTION AND SPECIES OF RADIOISOTOPES AND TRACE ELEMENTS IN THE MARINE ENVIRONMENT

PH.D. DISSERTATION

NIKOLAOS K. EVANGELIOU
Chemist, MSc

In the present PhD thesis the horizontal dispersion and the vertical distribution of the radionuclides ^{137}Cs, ^{234}Th and ^{238}U in several depths of the water column is studied in combination with the fractions (particulate and dissolved) of each radionuclide, their origin and their principal dispersion. The horizontal dispersion and the vertical distribution of the particulate (POC) and dissolved organic carbon (DOC) is also evaluated in order to compare the radiological and conventional burden of the study area, as well as the role of the radionuclides – trace elements in the biogeochemical marine procedures. The kinetic study of particulate ^{234}Th and POC is attempted via the estimation the respective export fluxes from the water column using “one box model” approach. This approach is based on the disequilibrium of the long-lived parent radionuclide ^{238}U ($t_{½}$ = 4.47 x 10^9 y) with the short-lived daughter ^{234}Th ($t_{½}$ = 24.1 d). The scavenging rates of dissolved ^{234}Th onto particles can also be estimated by the same model, as well as the residence times of both fractions of ^{234}Th. An additional aim of the PhD treatise is the adaptation and the expansion of the in situ pre-concentration method, using high volume pumps, on the determination of natural radionuclides (^{234}Th) and conventional pollutants (organic carbon). Finally, the disequilibrium of total ^{234}Th and ^{238}U is used as a tracer tool to evaluate resuspension or remineralization processes.

The method used for radionuclide determination is based on in situ pre-concentration using centrifugal pumping systems. The pumps consist of a motor, prefilter for particle scavenging, four cartridge housings containing the impregnated filters for dissolved radionuclides determination and a flowmeter to address the volume of each sample.

In case of dissolved ^{137}Cs the sorption is achieved using two impregnated in the laboratory cartridge filters with $Cu_2Fe(CN)_6$, whereas for dissolved ^{234}Th two filters impregnated with MnO_2. The final product is ash produced after ashing the filters to reduce the dimension of

the samples. The samples are then measured in a gamma spectrometry system. In order to apply the “one box model” to ^{234}Th, ^{238}U is theoretically estimated via its proportionality with salinity. Regarding the particulate fraction of the radionuclides, the prefilter (diameter of 142 mm and pore size of 0.6 μm, Whatman GF/A) is directly measured by gamma spectrometry in the same geometry. POC is determined using the same prefilters used for particulate radionuclides after analysis in TruSpec CHN Leco elemental analyzer. The isolated inside the pump seawater, which is already filtered through 0.6 μm, is collected in 50 mL bottles and analyzed in a Shimadzu TOC 5000 analyzer.

The physicochemical parameters of the study area (salinity, temperature, pH, density) suggest the following prevailing mechanism: The water column of the study area is stratified during summer period showing a sharp thermocline up to 50 m depth. At the end of autumn, the thermocline breaks down and the denser surface water masses submerged in deeper layers. The water column is well mixed during winter period, as a result of weather processes.

Total Suspended Matter (TSM) concentrations range between 121 and 1883 μg L^{-1} depending on the depth and the season. These values are in the highest level comparing to the relevant literature for enclosed areas. However, they are comparable to those observed in previous times in the same area, probably caused by urban (fishery activities) and industrial influences (wastewater outfalls), as well as by land impacts (soil erosion, washout and atmospheric deposition).

Regarding the seasonal variation, higher TSM concentrations are observed during summer, both in surface and bottom nepheloid layers (with some exceptions) showing that more particles are available to transfer pollutants during their sinking.

DOC concentrations range from below detection limit (LOD = 42 μmol C L^{-1}) to 2433 μmol C L^{-1}. It is noteworthy that extreme values are observed in summer and autumn periods in S.3 (Psitalia Island) at 60 m depth and in S.5 (Anchorage area of the Piraeus Port) at 35 m.

POC concentrations vary from detection limit (LOD = 1.0 μmol C L^{-1}) to 28.6 μmol C L^{-1}. Extreme values are also observed in the same stations and depths as mentioned for DOC concentrations (S.3 and S.5).

From the elevated organic carbon concentrations, one could note that most organic loaded area is the Elefsis Bay, as well as the area around Psitalia Island. These areas are located ner the main sources of carbon in the Saronikos Gulf.

Seasonal trends of organic carbon are not observed, since there are intense anthropogenic influences that characterize the area are continuous throughout the year. These impacts seem to overlap the seasonal changes of biotic and abiotic components of the ecosystem.

Activity concentrations of ^{137}Cs range between 1.0 ± 0.1 and 6.5 ± 0.1 Bq m^{-3}, depending on the depth and the sampling station. Comparing to other areas of the Greek marine environment ^{137}Cs tends to the pre-Chernobyl levels.

^{137}Cs is not determined (LOD = 0.01 Bq m^{-3}) in particulate phase. Therefore, the speciation of ^{137}Cs obtained before Chernobyl accident must be reconsidered (70 % of ^{137}Cs is dissolved, 23 % particle-reactive and 7 % colloidal).

The seasonal variation of ^{137}Cs in the surface layer showed that higher concentrations are observed during summer and autumn periods as a result of the extensive water evaporation. In the bottom layer of the stations, higher values are found during autumn (sinking of the surface denser waters after thermocline break down).

Regarding ^{234}Th - ^{238}U relationship, radionuclides are far from equilibrium in most cases and thus export flux in deeper layers is extensive. ^{234}Th overlaps ^{238}U in several depths of the water column, as a result of advective processes, remineralization and sediment resuspension.

The estimated export fluxes of particulate ^{234}Th and the respective scavenging rates of dissolved ^{234}Th onto particles in winter 2007 vary from negative to 86.7 ± 43.1 Bq m^{-2} d^{-1}, and from negative to 93.5 ± 11.0 Bq m^{-2} d^{-1}, respectively. These values are estimated after integration over low depth distances of the water column and considered on the same level of those reported elsewhere.

After integration over the final depth of the water column the respective export fluxes and scavenging rates in winter 2007 vary from 6.8 ± 0.8 and 157.8 ± 15.8 Bq m^{-2} d^{-1} and between 7.4 ± 1.3 and 172.2 ± 15.3 Bq m^{-2} d^{-1}, respectively. Higher rates and fluxes of ^{234}Th are observed during winter period.

Regarding to the particle cycle of ^{234}Th in the area of investigation, one might conclude the following mechanism: The dissolved ^{234}Th is intensely adsorbed onto particles in winter than in summer and autumn, whereas the particulate ^{234}Th submerges rapidly during the same period. The export fluxes decrease after winter (as well as the scavenging rate of dissolved ^{234}Th) and as a result much more particulate and dissolved ^{234}Th is determined (accumulation) in summer and autumn periods.

The residence times of particulate and dissolved ^{234}Th range from negative values to 17.1 ± 2.9 d and from negative values to 152.2 ± 14.3 d, respectively. These values are estimated after integration over small depth distances.

After integration over the final depth of each station, the residence times of particulate and dissolved ^{234}Th range between 5.1 ± 1.0 – 29.8 ± 2.2 d and between 33.1 ± 3.1– 324.0 ± 30.1 d. No apparent seasonal trends could be noted.

The export fluxes of POC range from negative values to 182.5 ± 16.2 mmol m^{-2} L^{-1}. The values mentioned are estimated after integration over small distances of depth. After integration over the final depth of the stations, POC fluxes range between 28.4 ± 3.1 – 610.9 ± 56.1 mmol m^{-2} L^{-1}. These values are considered as higher comparing to the reported ones for the Mediterranean Sea, due to the geomorphology of the area and the respective biological activities.

Regarding the seasonal variation of the POC fluxes, increased values are apparent at the end of winter, due to the strong primary productivity and lower ones in summer, as a result of stratification that interrupts the availability of nutrients. Exceptions of this trend are found in S.3, where the maximum value is observed in summer, due to the increased POC concentrations, increased ^{234}Th activity concentrations, as well as increased ^{234}Th export fluxed that characterize this season. Similar observations are obtained in S.1, where the maximum is found during autumn (phytoplankton boom).

The examination of correlations between DOC and dissolved ^{234}Th were found significant, excluding the extreme observed values of DOC. This is attributed to the colloidal phases (50 % of DOC, as well as significant amounts of dissolved ^{234}Th are associated with colloids). Thus, colloids are available to scavenge and transport dissolved ^{234}Th and DOC in higher depths, via aggregation or sinking.

Weak correlations are observed between TSM and particulate ^{234}Th, TSM and POC, TSM και PTh Flux and between TSM and POC Flux indicating that the particle dynamics of ^{234}Th and POC is not controlled by the availability of suspended particles in this area.

^{234}Th – ^{238}U disequilibrium approach, except from the box model applications of fluxes and residence times estimations, provides a powerful tool for the qualitative verification of resuspension from the bottom sediments or the remineralization of ^{234}Th (via desorption from suspended particles or sediments).

13 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Pentreath, R.J., Nuclear power, man and the environment, Taylor & Francis LTD, London, 1980.

[2] Βεργανελάκης, Α., Ιοντίζουσες ακτινοβολίες και ζωντανοί οργανισμοί. Στο: "Εμείς και η ραδιενέργεια", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1989.

[3] Heitler, W., The quantum theory of radiation, 3rd Edition, Oxford: Clarendon Press, 1954.

[4] Hall, E.J., Radiation and life. college of physicians and surgeons, Columbia University, New York, 1995.

[5] Ιστοσελίδα: www.eeae.gr

[6] Etter, L.E., The science of ionizing radiation, Springfield III, C. C. Thomas, 1965.

[7] Berthelot, A., Radiations & matter, London: L. Hill, 1958.

[8] Οικονόμου, Λ., Θνητοί πυρήνες και ραδιενέργεια. Στο: "Εμείς και η Ραδιενέργεια", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1989.

[9] Valkovibc, V., Radioactivity in the environment, New York: Elsevier Science B.V., 2000.

[10] L' Annuziata, M.F., Handbook of radioactivity analysis, San Diego: Academic Press, 1998.

[11] Ιστοσελίδα: www2.slac.stanford.edu

[12] Ιστοσελίδα: www.oasisllc.com/.../radia_penetration.jpg

[13] Ιστοσελίδα: www.physics.umd.edu

[14] Kirk, R.E., Othmer, D.F., Encyclopedia of chemical technology, 20, N.Y. Interscience Encyclopedia Inc., 2nd Ed., 1955.

[15] Cuthbert, F.L., Thorium production technology, Addison – Wesley, Reading Mass, 1958.

[16] Σταυροπόδης, Ι.Δ., Οι πυρηνικές πρώτες ύλες, ΕΕΑΕ, Αθήνα, 1977.

[17] Turner, D.R., Whitfield, M., Dickson, A.G., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1981**, 45, 855-881.

[18] Μισαηλίδης, Π., Εισαγωγή στη ραδιοχημεία και στην πυρηνική χημεία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 1986.

[19] Ιστοσελίδα: www.physics.ohio-state.edu

[20] Ιστοσελίδα: www.chemicalelements.com

[21] Ryabchikov, D.I., Gol'braikh, E.K., The analytical chemistry of thorium, Pergamon Press, 1963.

[22] Λοΐζος, Ζ., Πυρηνική χημεία, Τεύχος 1ο (Γενικό Μέρος), Αθήνα, 1995.

[23] Κωνσταντοπούλου, Α.Γ., Δέσμευση θορίου σε φυσικούς και συνθετικούς ζεολίθους, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, 1995.

[24] Dyer, A., Enamy, H., *Zeolites*, **1981**, 1 (1), 7.

[25] Aboul – Gheit, A.K., Menoufy, M.F., El – Morsi, A.K., Abdel – Hamid, S.M., *Zeolites*, **1987**, 7 (4), 353 – 359.

[26] Kuhl, G.H., *Zeolites*, **1985**, 5 (1), 4.

[27] Choppin, G.R., *Mar. Chem.*, **2006**, 99, 83-92.

[28] Morse, J.W., Choppin, G.R., *Rev. Aquat. Sci.*, **1991**, 4, 1-22.

[29] Choppin, G.R., Wong, P.J., *Aquat. Geochem.*, **1998**, 4, 77-101.

[30] Bruno, J., *Mar. Chem.*, **1990**, 30, 231-240.

[31] Osthols, E., Bruno, J., Grenthe, I., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**, 58, 613-623.

[32] Fanghanel, T., Neck, V., *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 72, 1895-1907.

[33] Huh, C.A., Moore, W.S., Kadko, D.C., *Geochim. Cosmochim. Acta,* **1989**, 53, 1357-1366.

[34] Osthols, E., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1995**, 59, 1235-1249.

[35] Nash, K.L., Choppin, G.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 1045-1050.

[36] Choppin, G.R., Nash, K.L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, 43, 357-359.

[37] Guo, L., Hung, C.C., Santschi, P.H., Walsh, I.D., *Mar. Chem.*, **2002**, 78, 103-119.

[38] Quigley, M.S., Santschi, P.H., Hung, C.C., Guo, L., Honeyman, B.D., *Limnol. Oceanogr.*, **2002**, 47, 367-377.

[39] Perdue, E.M., Reuter, J.H., Gol, M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1980**, 44, 1841-1851.

[40] Santschi, P.H., Guo, L., Baskaran, M., Trumbore, S., Southon, J., Bianchi, T.S., Honeyman, B., Cifuentes, L., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1995**, 59, 625-631.

[41] Mayer, L.M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**, 58, 1271-1284.

[42] Mayer, L.M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, 63, 207-215.

[43] Hirose, K., Sugimura, Y., *Sci. Total Environ*., **1993**, 130/131, 517-524.

[44] Meece, D.E., Benninger, L.K., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1993**, 57, 1447-1458.

[45] Santez, A.L., Murray, J.W., Sibley, T.H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1985**, 49, 2297-2307.

[46] Davis, J.J., Cesium and its relationship to potassium in Ecology, in Radioecology, ed. V. Scultz & A.W. Klement Reinhold, New York, 1963.

[47] Greenwood, N.N. & Earnshaw, A., Chemistry of the elements, Pergamon Press, Oxford, 1984.

[48] Komarov, E. & Bennett B.G., Selected radionuclides, World Health Organization, Geneva, 1983.

[49] U.S.E.P.A., Identification and description of mineral processing sectors and waste streams, Office of Solid Wastes, 1998.

[50] U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological profile for cesium, Agency for Toxic Substances and Desease Registry, 2001.

[51] Buesseler, K.O., *Oceanus*, **1987**, 30 (3), 24 – 30.

[52] Crouch, E.A.C., Fission product yields from neutron induced fission. Atomic data and nuclear data tables, Academic Press, New York, 19, No 5, 1977.

[53] Dahlgaard, H., *J. Eniron. Radioact.*, **1994**, 25, 37-55.

[54] Eisenbud M. and Gesell T., , Environmental radioactivity, Ed. Academic Press, San Diego, USA, pages 656, 1997.

[55] Ιστοσελίδα: http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp157.html

[56] Vakulovsky S.M., Nikitin A.I., Chumichev V.B., Katrich I.Y., Voitsekhovich O.A., Medinets V.I., Pisarev V.V., Bovkum L.A. and Khersonsky E.S., *J. Eniron. Radioact.,* **1994**, 23, 103-122.

[57] Kritidis, P. and Florou, H., *J. Eniron. Radioact.*, **1995**, 28 (3), 285-293.

[58] Aarkrog A., *Deep-Sea Res. II,* **2003**, 50*,* 2597-2606.

[59] Κρητίδη Π., *Ραδιενεργός ρύπανση του περιβάλλοντος*, στο *"Εμείς και η ραδιενέργεια"*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 235-269, 1989.

[60] Aarkrog A., *J. Eniron. Radioact.*, **1988**, 6, 151-162.

[61] Vakulovsky S. M., Nikitin A. I. and Chumichev V. B., (translated from Russian) Atomnaya Energiya, **1985**, 58 (6), 445-449.

[62] Guegueniat P., Kershaw P., Hermann J. and Bailly du Bois P., *Sci. Total Environ.*, **1997***,* 202, 249-266.

[63] Harms I.H., *J. Mar. Sys.,* **1997**, 13, 1-19.

[64] Heldal H. E., Varskog P. and Foyn L., *Sci. Total Environ.,* **2002**, 293, 233-245.

[65] Σιμόπουλου Α., Φυσικές και τεχνητές πηγές ραδιενέργειας, στο "Εμείς και η ραδιενέργεια", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, Ελλάδα, 151-175, 1989.

[66] Macaskie, L.E., *Crit. Rev. Biotech.*, **1991**, 11, 41-112.

[67] Gasco C., Anton M.P., Delfanti R., Gonzalez A.M., Meral J. and Papucci C., *J. Eniron. Radioact.*, **2002***,* 62, 241-262.

[68] Florou H., Kritidis P., Vosniakos F., Triantafyllis J., Delfanti R., Papucci C., Cigna A., Polikarpov G. G., Egorov V. N., Bologa A. S. and Patrascu V., *Fresenious Environ. Bull.*, **2003**, 12 (1), 3-9.

[69] MacKenzie A. B., Scott R. D., Allan R. L., Ben Shaban Y. A., Cook G. T. and Pulford I. D., *J. Eniron. Radioact.*, **1994**, 23, 39-69.

[70] Kershaw P., Gurbutt P., Woodhead D., Leonard K. and Rees J., *Sci. Total Environ.,* **1997**, 202, 211-223.

[71] Povinec P. P., Osvath I., Baxter M. S., Ballestra S., Carroll J., Gastaud J., Harms I., Huynh-Ngoc L., Liong Wee Kwong L. and Petterson H., *Mar. Pollut. Bull.*, **1997**, 35 (7/12), 235-241.

[72] Hirose K., Amano H., Baxter M.S., Chaykovskaya E., Chumichev V.B., Hong G.H., Isogai K., Kim C.K., Miyao T., Morimoto T., Nikitin A., Oda K., Pettersson H.B.L., Povinec P.P., Seto Y., Tkalin A., Togawa O. and Veletova N.K., *J. Eniron. Radioact.*, **1999**, 43, 1-13.

[73] Mitchell P.I., Condren O.M., Vintro L.L. and McMahon C.A., *J. Eniron. Radioact*., **1999***,* 44, 223-251.

[74] Knapinska-Skiba D., Bojanowski R. and Piekos R., *Mar. Pollut. Bull.*, **2003***,* 46, 1558-1562.

[75] Povinec P. P., Bailly du Bois P., Kershaw P. J., Nies H. and Scotto P., *Deep-Sea Res. II*, **2003a***,* 50, 2785-2801.

[76] Gao Y., Drange H., Bentsen M. and Johannassen M., *J. Eniron. Radioact.*, **2004***,* 71, 1-16.

[77] McDonald, P., Cook, G.T., Baxter, M.S. & Thomson, J.C., *J. Eniron. Radioact.*, **1990**, 12, 285-298.

[78] Allott, R.W., Kelly, M. & Hewitt, N., *Environ. Sci. Tech.*, **1992**, 26, 2142-2147.

[79] Harjula, R. & Lehto, J., *Nucl. Chem. Waste Manag.*, **1986**, 6, 133-139.

[80] Sanchez-Cabeza J.A., Ortega M., Merino J. and Masque P., *J. Mar. Sys.*, **2002**, 33-34, 457-472.

[81] Ahnert A. and Borowski C., *J. Aquat. Ecosys. Stress Recov.*, **2000**, 7, 299-315.

[82] Stamberg K., Vopalka D., Benes P. and Slavik O., *J. Contam. Hydrol.*, **1997**, 26, 301-307.

[83] Cambray, R.S., Cawse, P.A., Garland, J.A., Gibson, J.A.B., Johnson, P., Lewis, G.N.J., Newton, D., Salmon, L. & Wade, B.O., *Nucl. Energy-J. Br. Nucl.*, **1987**, 26, 77-101.

[84] Κρητίδη Π., Ακτινοπροστασία, στο "Εμείς και η Ραδιενέργεια"*,* Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 301-323, 1989.

[85] Κολλάς Ι., Ραδιενεργός ρύπανση και επιπτώσεις πυρηνικών ατυχημάτων σε πυρηνοκίνητα πλοία κατά τον ελλιμενισμό τους, Πρακτικά 1ου Πανελληνίου Συνεδρίου "Ραδιενέργεια Περιβάλλοντος", ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", 23-24 Νοεμβρίου 2001, Αθήνα, 241-246, 2001.

[86] Ganul M.N., Kuchin N.L. and Sergeev I.V., *At. Energ.*, **2005**, 98, 1, 57-64.

[87] Fowler, S.W., Buat-Menard, P., Yokoyama, Y., Ballestra, S., Holm, E. & Nguyen, H.V., *Nature*, **1987**, 329, 56-58.

[88] Schimmack, W., Bunzi, K., Dietl, F. & Klotz, D. , *J. Environ. Radioact.*, **1994**, 24, 53-63.

[89] Sloof, J.E. & Wolterbeek, H.T**.**, *J. Environ. Radioact.*, **1992**, 16, 229-242.

[90] Bakken, L.R. & Olsen, R.A., *Can. J. Microbiol.*, **1990**, 36, 704-710.

[91] Haselwandter, K., Berreck, M. & Brunner, P., *Trans. Br. Mycol. Soc.*, **1988**, 90, 171-174.

[92] Pietzrak-Flis, Z. & Krajewski, P., *Health Phys.*, **1994**, 67, 115-121.

[93] Manjon G., Garcia-Leon M., Ballestra S. and Lopez J.J., *J. Environ. Radioact.*, **1995***,* 28 (2), 171-189.

[94] Gasco C. and Anton M.P., *J. Environ. Radioact.*, **1997**, 34 (2), 111-125.

[95] Sanchez-Cabeza J.A. and Molero J., *J. Environ. Radioact.*, **2000***,* 51, 211-228.

[96] Livingston H.D. and Povinec P.P., *Ocean Coastal Manag.*, **2000**, 43, 689-712.

[97] Jackson D., Gilhen M. and Jha A., *Sci Total Environ.*, **2003**, 305, 263-265.

[98] Aarkrog, A., Dahlgaard, H., Frissel, M., Foulquier, L., Kulikov, N.V., Molchanova, I.V., Myttenaere, C., Nielsen, S.P., Polikarpov, G.G. and Yushkov, P.I., *J. Environ. Radioact.*, **1992**, 15, 69-80.

[99] Hilton J., Cambray R.S. and Green N., *J. Environ. Radioact.*, **1992**, 15, 103-111.

[100] Egorov, V.N., Povinec, P.P., Polikarpov, G.G., Stokozov, N.A., Gulin, S.B., Kulebakina, L.G. & Osvath I., *J. Environ. Radioact.*, **1999**, 43, 137-155.

[101] Florou, H., ^{137}Cs in the Aegean and Ionian Seas. Proc.: Seminar on the radiological exposure of the population of the European Community from radioactivity in the Mediterranean Sea, CEC, ENEA, Rome, 17-19 May 1994, EUR 15564, 115-121,1994.

[102] Lykousis, V., Chronis, G., Tselepides, A., Price, N.B., Theocharis, A., Siokou-Frangou, I., Wambeke, F.V., Denovaro, R., Stavrakakis, S., Duineveld, G., Georgopoulos, D., Ignatiades, L., Souvermezoglou, A. and Voutsinou-Taliadouri, F., *J. Mar. Sys.*, **2002**, 33-34, 313-334.

[103] Polikarpov, G.G., *J. Environ. Radioact.*, **1991**, 13, 25-28.

[104] Polikarpov, G.G., Livingston, H.D., Kulebakina, L.G., Buesseler, K.O., Stokozov, N.A., Casso, S.A., *Estuar. Coast.Shelf Sci.*, **1992**, 34, 315-320.

[105] Valukovski, S.M., Nikitin, A.I., Chumichev, V.B., Katrich, I.Y., Voitsekhovich, O.A., Medinets, V.I., Pisare,V.V., Bokvum, L.A., Klersonsky, E.S., *J. Environ. Radioact.*, **1994**, 23, 103-122.

[106] Othman, I., Vassine, T, Bhat, I.S., *Sci. Total Envir.*, **1994**, 153, 57-60.

[107] Florou, H, Kritidis, P., Vosniakos, F., Triandafyllis, J., Delfanti, R., Papucci, C., Cigna, A., Polikarpov, G., Egorov, V., Bologa, A., Patrasku, V., Caesium-137 distribution in the Eastern Mediterranean and Black Sea-Sources and marine pathways. Proc.: 10th International Symposium of MESAEP, 2-6 October 1999, Alicante, Spain,1999.

[108] Florou, H., Polikarpov, G., Kritidis, P., Triulzi, C., Nonnis-Marzano, F., Radiological assessment of long-lived radionuclides transferred through aquatic pathways, IAEA-CN-63/103, in. Proc.: EC/WHO/IAEA, International Conference 'One Decade after Chernobyl', Vienna, Austria, 1996.

[109] Florou, H. and Kritidis, P., *Radiochim. Acta*, **1994**, 66-67, 415-417.

[110] Kritidis, P. & Florou, H., *Health Phys.*, **2001**, 80, 440-446.

[111] Florou, H., *Chem. Ecol.*, **1996**, 12, 255.

[112] Papucci, C. & Defanti, R., *Sci. Total Envir.*, **1999**, 237, 67-75.

[113] ΕΡΠ / ΙΠΤ-Α / ΕΚΕΦΕ "Δ"

[114] Delfanti, R., Tsabaris, C., Papucci, C, Kaberi, H., Lorenzelli, R., Zervakis, V., Tangherlini, M., Georgopoulos, D., Re-distribution of ^{137}Cs Chernobyl signal in the Aegean Sea, in. Book of extended synopses, International Conference on Isotopes in Environmental Studies-Aquatic Forum 2004, IAEA-CN-118, Monte Carlo, Monaco, 25-29 October 2004.

[115] Battiston, G.A., Degetto, S., Gerbasi, R., Sbrignadello, G. & Tositti, I., *J Environ. Radioact.*, **1988**, 8, 183-191.

[116] Evangeliou, N., Florou, H., Bokoros, P., Scoullos, M., *J. Environ. Radioact*., **2009**, 100, 626-636.

[117] Φλώρου Ε., Π. Κρητίδης, Χ. Χαλούλου, Εκτίμηση ραδιολογικής κατάστασης του Θερμαϊκού κόλπου: Πηγές – Διασπορά - Βιοδείκτες παρακολούθησης, 1ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 2002.

[118] Avery, S.V., *J. Environ. Radioact.*, **1996**, 30 (2), 139-171.

[119] Brongersma – Sauders, M., Mass mortality in the sea. Treatize on marine ecology and radiology, Hedgpeth J.W., ed., 1, Geol. Soc. Am., 1957.

[120] Polikarpov, G.G., Radioecology of aquatic organisms, edited by Schultz V., Klement A.W. Jr., p. 314, Reinhold New York, 1966.

[121] Φλώρου, Ε.Γ., Συμπεριφορά και κατανομή μακρόβιων ραδιονουκλιδίων στο θαλάσσιο οικοσύστημα του Ελλαδικού χώρου, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Βιολογίας Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, 1992.

[122] U.S.A.E.C., Ecological aspects of the nuclear age. Selected readings in radiation ecology, U.S. Atomic Energy Commission technical information centre, 1959.

[123] Woodhead, D.S., Levels of radioactivity in the marine environment and the dose commitment to marine organisms, I.A.E.A. – S.M. – 158/31, Vienna, 1973.

[124] Bowen, V.T., Wong, K.M., & Noshkin, V.E., *J. Mar.Res.*, **1971**, 29, 1.

[125] Παπανικολάου, Ε., Ραδιενεργός ρύπανση χερσαίου οικοσυστήματος. Συνέπειες και μέτρα. Στο: “Εμείς και η Ραδιενέργεια”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1989.

[126] Σδούκος Α.Θ., Φυσικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας, τόμος Ι, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 1997.

[127] Σδούκος Α.Θ., Φυσικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας, τόμος ΙΙ, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 1997.

[128] Τραμπίδου, Γ.Δ., Ραδιολογική έρευνα περιοχών ραδιενεργών ιαματικών πηγών, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, 2004.

[129] Σκούλλος, Μ., Χημική ωκεανογραφία, Γ’ έκδοση, Τμήμα Χημείας Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, 1997.

[130] Tessier, A., Turner, D.R., Metal speciation and bioavailability in aquatic systems, IUPAC Series on analytical and physical chemistry of environmental systems, 3, John Wiley and Sons, 1995.

[131] Hayes, M.H.B., McCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. eds., Humic substances II. In Search of Structures, John Wiley and Sons, 1989.

[132] Chester, R., Marine geochemistry, Unwin Hyman, London, 1990.

[133] Parsons, T.R., Particulate organic carbon in the sea. In. Chemical oceanography, J.P. Riley & D. Skirrow (eds), vol. 2, 365-383, London Academic Press, 1975.

[134] Cauwet, G., *Mar. Chem.*, **1984**, 14, 297-306.

[135] Mantura, R.F.C. and Woodward, E.M.S., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1983**, 47, 1293-1307.

[136] Dai, M., Martin, J.-M., Cauwet, G., *Mar. Chem.*, **1995**, 51, 159-175.

[137] Doney, S.C. and D. Schimel, Global change - The future and the greenhouse effect. Encyc. Life Sci., Macmillan Publ. Ltd., www.els.net, 2002.

[138] Duursma, E.K., *Neth. J. Sea Res.*, **1961**, 1, 147.

[139] Carlson, C.A., Ducklow, H.W., *Deep Sea Res. II,* **1995**, 42, 639-656.

[140] Cherier, J., Bauer, J.E., Druffel, E.R.M., *Mar. Ecol. Progr. Series*, **1996**, 139, 267-279.

[141] Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., The influence of organisms on the composition of seawater, In “The sea” (M.N. Hill Ed.), pp. 26-77, Interscience, New York, 1963.

[142] Benner, R., Chemical composition and reactivity”, In “Biogeochemistry of marine dissolved organic matter (Hansell, D.A., Carlson, C.A., Eds.), pp. 59-90, Academic Press, San Diego, 2002.

[143] Κατσούρας, Γ., Μελέτη διαλυτού οργανικού άνθρακα και υδατανθράκων στο Σαρωνικό και Θερμαϊκό Κόλπο, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης στην ωκεανογραφία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα, 2005.

[144] Menzel, D.W., Vaccaro, R.F., *Limnol. Oceanogr.*, **1964**, 9, 138-142.

[145] Menzel, D.W., *Deep Sea Res*, **1964**, 11, 757-765.

[146] Menzel, D.W., Ryther, J.H., *Deep Sea Res.*, **1968**, 15, 327-337.

[147] Ogura, N., *Deep Sea Res*, **1970**, 17, 221-231.

[148] Hellebust, J. A., Extracellular products. In: Stewart, W. D. P. (ed.), Algal physiology and biochemistry. Botanical monographs 10, 838863. Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh, Melbourne, 1974.

[149] Lee, C. and Bada, J. L., *Limnol. Oceanogr.*, **1977**, 22, 502-510.

[150] Menzel, D. W., Primary productivity, dissolved and particulate organic matter, and the sites of oxidation of organic matter. In: Goldberg, E. D. (ed.), The Sea, vol. V, 659-678. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1974.

[151] Hunter, K. A. and Liss, P. S., *Mar. Chem.*, **1977**, 5, 361-379.

[152] Picard, G. L. and Felbeck, G. T., Jr., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1976**, 40, 1347-1350.

[153] Barber, R.T., *Nature*, **1968**, 220, 274-275.

[154] Bauer, J.E., Williams, P.M., Druffel, E.R.M., *Nature*, **1992**, 357, 667-670.

[155] Johnson, B. D., *Limnol. Oceanogr.*, **1976**, 21, 444-446.

[156] Zafiriou, O. C., *J. Geophys. Res.*, **1974**, 79, 4491-4497.

[157] Zafiriou, O. C., *Mar. Chem.*, **1977**, 5, 497-522.

[158] Arhelger, M. E., Kinney, P. J., Linick, T. W., and Williams, P. M., The radiocarbon activity of the dissolved and particulate organic carbon in the Northeastern Pacific Ocean. AEC Progress Rep., Research on the Marine Food Chain, 363-389. Univ. of Calif., San Diego, 1974.

[159] Degens,E. T., Geochemistry of sediments: A brief survey, 1-342. Prentice-Hall, New Jersey, 1965.

[160] Cauwet, G., *Oceanol. Acta*, **1978**, 1 (1), 99-105.

[161] Sutcliffe, W. H., Jr., Sheldon, R. W., and Prakash, A., *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **1970**, 27, 1917-1926.

[162] Gordon, D. C., Jr., *Deep-Sea Res.*, **1970**, 17, 233-243.

[163] Pustel'nikov, O. S. and Urbanovich, I. M., *Oceanology*, **1975**, 14, 520--524.

[164] Behrenfeld, M.J., *Science*, **2001**, 291, 2594-2597.

[165] Jones, I.S.F., *Earth Planet. Sci.*, **2002**, 3, 209-213.

[166] Field, C.B., Behrenfeld, M.J., Randerson, J.T., Falkowski, P., *Science*, **1998**, 281, 237-240.

[167] Steeman-Nielsen, E., *J.Cons.Int.Explor.Mer.*, **1952**, 18, 117-140.

[168] Platt, T., Sathyendranath, S., *Science*, **1988**, 241, 1613-1620.

[169] Longhurst, A., Sathyendranath, S., *J. Plankton Res.*, **1995**, 17 (6), 1245-1271.

[170] Bouvet, M., Hoepffner, N., Dowell, M.D., *J. Geophys. Res.*, **2002**, 107 (12), 3215.

[171] Hoepffner, N., Finenko, Z., Sturm, B., Larkin, D., *Int.J. Remote Sensing*, **1999**, 20, 1435-1456.

[172] Ε.Ρ.Π., Μεθοδολογία μετρήσεων γ – φασματομετρίας, Ε.Ρ.Π./Ι.Π.Τ.Α., Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δ», Αθήνα, 1989.

[173] Canberra Industries, “Genie 2000 operations manual”, USA, 2002.

[174] Simpson, W.R., Deep-Sea *in situ* particle samplers, Operating manual for the challenger oceanic (using the Mark III Centrifugal Pump), England, 1997.

[175] Ιστοσελίδα: www.mclanelabs.com/

[176] McLane WTS-LV sampler user manual, McLane Research Laboratories, Inc. Falmouth Technology Park 121 Bernard E.Saint Jean Drive East Falmouth, MA 02536, USA.

[177] Das, C., De, S., DasGupta, S., *Sep. Sci. Technol.*, **1978**, 13, 517–540.

[178] Huang, C. T. and Wu, G., *Waste Manag.*, **1999**, 19, 263-268.

[179] Livingston, H.D., Cochran, J.K., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art*., **1987**, 115 (2), 299-308.

[180] Lehto, J. and Harjula, R., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1987**, 5, 343-348.

[181] Loewenschuss, H., *Radioact. Waste Manag.*, **1982**, 2, 327-333.

[182] Livingston, H.D., Mann, D.R., Casso, S.A., Schneider, D.L., Surprenant, L.D., Bowen, V.T., *J. Environ. Radioact.*, **1987**, 5, 1-24.

[183] Roos, P., Holm, E. and Persson, R.B. R., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **1994**, 339, 282-286.

[184] Mann, D.R., & Casso, S.A., *Mar. Chem.*, **1984**, 14, 307-318.

[185] Buesseler, K.O., Casso, S.A., M.C., & Livingston, H.D., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1990**, 138, 33-47.

[186] Mann, D.R., Surprenant, L.D., Casso, S.A., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **1984**, 223, 235-238.

[187] Smith, A.R. & Wollenberg, H.A., High Resolution Gamma Ray Spectrometry for Laboratory Analysis of the Uranium and Thorium Series, Laverne Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, California, 1972.

[188] Evangeliou, N., Florou, H., Scoullos, M., *Desalination*, **2009**, in press.

[189] N.C.R.P., A Handbook of Radioactive Measurements Procedures, National Council on Radiation Protection and Measurements, report No. 58, Washington, 1978.

[190] Καραγιάννη, Μ.Ι., Επεξεργασία Αξιολόγηση και Παρουσίαση Αναλυτικών Δεδομένων, Αθήνα, 1987.

[191] Χατζηιωάννου, Θ.Π., Κουππάρη, Μ.Α., Ενόργανη Ανάλυση, Αθήνα, 2003.

[192] Verardo, D.J., Froelich, P.N., McIntyre, A., *Deep Sea Res.*, **1990**, 37 (1), 157-165

[193] Nieuwenhuize, J., Maas, Y.E.M., Middelburg, J.J., *Mar. Chem*., **1994**, 45, 217 224.

[194] APHA-AWWA-WPCF, Standard methods for the examination of the water and wastewater, 17 eds, 1992.

[195] Tupas, L.M., Popp, B.M., Kari, D.M., *Mar. Chem.*, **1994**, 45, 207-216.

[196] Wiebinga, C.J., de Baar, H.J.W., *Mar. Chem.*, **1998**, 61, 185-201.

[197] Γουργιώτη, Ουρανία Κ., "Μελέτη Mn, Cd και Zn στο Σαρωνικό Κόλπο το 1998", Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης στη Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος,

Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα, 2001.

[198] Καλογερόπουλος, Νίκος Α., "Μελέτη ρύπανσης υδάτινων αποδεκτών από ιχνοστοιχεία με νετρονική ενεργοποίηση στατιστική ανάλυση". Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα, 1994.

[199] Hopkins, T.S. and Coachman, L.K., Circulation patterns in the Saronikos Gulf in relation to the winds. Environmental Pollution Control Project, Ministry of Social Services, Athens, 3, 227-254, 1975.

[200] Friligos, N., *Hydrobiologia*, **1984**, 112, 17-25.

[201] Laskaratos, A., Analysis of currents south of Psittalia island. Reports in Oceanography, No 1, 2, 3, Dept. of Applied Physics, University of Athens, 1984.

[202] Τσορόβα, Δανάη Θ.,. "Μελέτη της ρύπανσης του Σαρωνικού Κόλπου από χαλκό, μόλυβδο και νικέλιο το έτος 1998", Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης στη Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα, 2001.

[203] Laskaratos.A. and Kaltsounidis.N., Study on the hydrodynamics of Saronikos Gulf and the pollution from the Athens sewage discharge. Final Report, University of Athens, Athens, 154, 1989.

[204] Scoullos, M., Trace metals in a landlocked intermittently anoxic basin. In: Trace metals in seawater. Wong C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D., Goldberg, E.D. (eds), Plenum Press, New York, 351-366, 1983.

[205] Scoullos, M.I., Sakellari, A., Giannopoulou, K., Paraskevopoulou, V., Dassenakis, M., *Desalination*, **2007**, 210, 98–109.

[206] Friligos, N., *Water Resour.*, **1985**, 19 (9), 1107-1118.

[207] Friligos, N., *Mar. Pollut. Bull.*, **1981**, 12, 96-100.

[208] Friligos, N., *Thallasia Yugoslavica*, **1982**, 17 (2), 135-140.

[209] Friligos, N., *Hydrobiologia*, **1983**, 101, 223-230.

[210] Αμπατζόγλου, Γ., Συμβολή στη μελέτη της εξέλιξης των ρυπαντικών φορτίων και του βαθμού ρύπανσης του Κόλπου της Ελευσίνας, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 1988.

[211] Coachman, L.K., Hopkins, T.S., Dugdale, R.C., Water masses of Saronikos Gulf in winter. Στο: Αμπατζόγλου, Γ. (1988). Συμβολή στη μελέτη της εξέλιξης των ρυπαντικών φορτίων και του βαθμού ρύπανσης του Κόλπου της Ελευσίνας, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 1988.

[212] Coachman, L.K., Edwards, R.F., Hopkins, T.S., Seasonal changes in Elefsis Bay, Greece. Στο: Αμπατζόγλου, Γ. (1988). Συμβολή στη μελέτη της εξέλιξης των ρυπαντικών φορτίων και

του βαθμού ρύπανσης του Κόλπου της Ελευσίνας, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 1988.

[213] Scoullos, M. and Riley, J.P., *Thalassia Jugoslavica*, **1978**, 14 (3/4), 357-370.

[214] Dassenakis, M., *Chem. Int.*, **2000**, 22 (1), 1-7.

[215] Dassenakis, M., Tsorova, D., Stathopoulou, E., *Chemica Chronica*, **2001**, 63 (1), 9-12.

[216] Scoullos, M. and Pavlidou, A., *Croat. Chem. Acta*, **1997**, 70 (1), 299-307.

[217] Benitez-Nelson, C.R., Moore, W.S., *Mar.Chem.*, **2006**, 100, 163-165.

[218] Knauer, G.A., Martin, J.H., Bruland, K.W., *Deep-Sea Res.*, **1979**, 26A, 97-108.

[219] Bishop, J.K.B., Endmond, J.M., Ketten, D.R., Bacon, M.P., Silker, W.B., *Deep-Sea Res.*, **1977**, 24, 511-548.

[220] Coppola, L., Roy-Barman, M., Mulsow, S., Povinec, P., Jeandel, C., *Mar.Chem.*, **2006**, 100, 299-313.

[221] Coppola, L., Roy-Barman, M., Mulsow, S., Povinec, P., Jeandel, C., *Deep Sea Res.I*, **2005**, 52, 51-68.

[222] Santschi, P.H., Murray, J.W., Baskaran, M., Benitez-Nelson, C.R., Guo, L.D., Hung, C.C., Lamborg, C., Moran, S.B., Passow, U., Roy-Barman, M., *Mar.Chem.*, **2006**, 100, 250-268.

[223] Turner, D.R., Whitfield, M., Dickson, A.G., *Geochim. Cosmochim., Acta*, **1981**, 45, 855-881.

[224] Moran, S.B., Buesseler, K.O., *J.Mar.Res.*, **1993**, 51, 893-922.

[225] Hodge, V.F., Koide, M., Goldberg, E.D., *Nature*, **1979**, 277, 206-209.

[226] Chen, J.H., Edwards, R.L., Wasserburg, G.H., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1986**, 80, 241-251.

[227] Delandhe, D., Bard, E., Hamelin, B., *Mar.Chem.*, **2002**, 80, 79-93.

[228] Cochran, J.K., Feng, H., Amiel, D., Beck, A., *J. Geochem.Explor.*, **2006**, 88. 376-379.

[229] Baskaran, M., Swarzenski, P.W., *Mar.Chem.*, **2007**, 104, 27-42.

[230] Rodriguez y Baena, A.M., Metian, M., Teyssie, J.L., De Broyer, C., Warnau, M., *Mar.Chem.*, **2006**, 100, 354-365.

[231] Rutgers van der Loeff, M.M., Sarin, M.M., Baskaran, M., Benitez-Nelson, C., Buesseler, K.O., Charette, M., Dai, M., Gustafsson, O., Masque, P., Morris, P.J., Orlandini, K., Rodrigez y Baena, A., Savoye, N., Schmidt, S., Turnewitsch, R., Voge, I., Waples, J.T., *Mar.Chem.*, **2006**, 100, 190-212.

[232] Speicher, E.A., Moran S.B., Burd, A.B., Delfanti, R., Kaberi, H., Kelly, R.P., Papucci, C., Smith, J.N., Stavrakakis, S., Torricelli, L., Zervakis, V., *Deep-Sea Res.I*, **2006**, 53, 1810-1830.

[233] Bhat, S.G., Krishnaswami, S., Lal, D., Rama, Moore, W.S., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1969**, 5, 483-491.

[234] Matsumoto, E., *Geochim. Cosmochim., Acta*, **1975**, 39, 205-212.

[235] Knauss, K.G., Ku, T., Moore, W.S., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1978**, 39, 235-249.

[236] Kaufman, A., Li, Y.H., Turekian, K.K., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1981**, 54, 385-392.

[237] Savoye, N., Benitez-Nelson, C., Burd, A.B., Cochran, J.K., Charrette, M., Buesseler, K.O., Jackson, G.A., Roy-Barman, M., Schmidt, S., Elskens, M., *Mar.Chem.*, **2006**, 100, 234-249.

[238]Wei, C.L., Murray, J.W., *Limnol. Oceanogr.*, **1992**, 37 (2), 296-314.

[239] Baskaran, M., Santschi, P.H., Guo, L., Bianchi, T.S., Lambert, C., *Cont.Shelf Res.*, **1996**, 16 (3), 353-380.

[240] Muir, G.K.P., Pates, J.M., Karageorgis, A.P., Kaberi,H., *Cont.Shelf Res.*, **2005**, 25, 2476-2490.

[241] Frignani, M., Courp, T., Cochran, J.K., Hirschberg, D., Vitoria I Codina, L., *Cont.Shelf Res.*, **2002**, 22, 2175-2190.

[242] Foster, J.M., Shimmield, G.B., *DeepSea Res.II*, **2002**, 49, 2965-2977.

[243] Kersten, M., Thomsen, S., Priebsch, W., Garbe-Schonberg, D., *Appl. Geochem.*, **1998**, 13, 339-347.

[244] Radakovitch, O., Frignani, M., Giuliani, S., Montanari, R., *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **2003**, 58, 813-824.

[245] Benitez-Nelson, C.R., Buesseler, K.O., Crossin, G., *Cont.Shelf Res.*, **2000**, 20, 707-736.

[246] Gustafsson, O., Buesseler, K.O., Geyer, W.R., Moran, S.B., Gschwend, P.M., *Cont.Shelf Res.*, **1998**, 18, 805-829.

[247] Coale, K.H., Bruland, K.W., *Limnol. Oceanogr.*, **1985**, 30 (1), 22-33.

[248] Coale, K.H., Bruland, K.W., *Limnol. Oceanogr.*, **1987**, 32 (1), 189-200.

[249] Murray, J.W., Downs, J.N., Strom, S., Wei, C.L., Jannasch, H.W., *Deep Sea Res.*, **1989**, 36 (10), 1471-1489.

[250] Buesseler, K.O., Bacon, M.P., Cochran, J.K., Livingston, H.D., *Deep Sea Res.*, **1992**, 39 (7/8), 1115-1137.

[251] Bacon, M.P., Cochran, J.K., Hirschberg, D., Hammar, T.R., Fleer, A.P., *Deep Sea Res.II*, **1996**, 43 (4-6), 1133-1153.

[252] Gustafsson, O., Gschwend, P.M., Buesseler, K.O., *Mar. Chem.*, **1997a**, 57, 11-23.

[253] Gustafsson, O., Gschwend, P.M., Buesseler, K.O., *Envir. Sci.Technol.*, **1997b**, 31, 3544-3550.

[254] Buesseler, K.O., Ball, L., Andrews, J., Cochran, J.K., Hirschberg, D., Bacon, M.P., Fleer, A., Brzezinski, M., *Deep Sea Res.II*, **2001**, 48, 4275-4297.

[255] Rutgers van der Loeff, M.M., Buesseler, K., Bathmann, U., Hense, I., Andrews, J., *Deep Sea Res.II*, **2002**, 49, 3849-3869.

[256] Weinstein, S.E., Moran, S.B., *Deep Sea Res.II*, **2005**, 52, 1477-1488.

[257] Buesseler, K.O., Andrews, J.A.,Hartman, M.C.,Balastock, R., Chai, F., *Deep Sea Res.II*, **1995**, 42 (2-3), 777-804.

[258] Murray, J.W., Young, J., Newton, J., Dunne, J., Chapin, T., Paul, B., McCarthy, J.J., *Deep Sea Res.II*, **1996**, 43 (4-6), 1095-1132.

[259] Benitez-Nelson, C.R., Charette, M.A., *Limnol. Oceanogr.*, **2004**, 49 (4), 1218-1220.

[260] Buesseler, K., Ball, L., Andrews, J., Benitez-Nelson, C., Belastock, R., Chai, F., Chao, Y., *Deep Sea Res.II*, **1998**, 45, 2461-2487.

[261] Moran, S.B., Weinstein, S.E., Endmonds, H.N., Smith, J.N., Kelly, R.P., Pilson, M.E.Q., Harrison,W.G., *Limnol. Oceanogr.*, **2003**, 48, 1018-1029.

[262] Moran, S.B., Weinstein, S.E., Endmonds, H.N., Smith, J.N., Kelly, R.P., Pilson, M.E.Q., Harrison,W.G., *Limnol. Oceanogr.*, **2004**, 49 (4), 1221-1223.

[263] Dunne, J.P., Murray, J.W., Young, J., Balistrieri, L.S., Bishop, L., *Deep Sea Res.II*, **1997**, 44 (9-10), 2049-2083.

[264] Burd, A.B., Moran, S.B., Jackson, G.A., *Deep-Sea Res. I*, **2000**, 47, 103-120.

[265] Guo, L., Hung, C.C., Santschi, P.H., Walsh, I.D., *Mar. Chem.*, **2002a**, 78, 103-119.

[266] Charette, M.A., Moran, S.B., *Deep-Sea Res. II*, **1999**, 46, 885-906.

[267] Cochran, J.K., Buesseler, K.O., Bacon, M.P., Wang, H.W., Hirschberg, D.J., Ball, L., Andrews, J., Crossin, G., Fleer, A., *Deep-Sea Res. II*, **2000**, 47, 3451-3490.

[268] Benitez-Nelson, C., Buesseler, K.O., Karl, D.M., Andrews, J., *Deep-Sea Res. I*, **2001**, 48, 2595-2611.

[269] Buesseler, K.O., Benitez-Nelson, C.R., Moran, S.B., Burd, A., Charette, M., Cochran, J.K., Coppola, L., Fisher, N.S., Fowler, S.W., Gardner, W.D., Guo, L.D., Gustafsson, O., Lamborg, C., Masque, P., Miquel, J.C., Passow, U., Santschi, P.H., Savoye, N., Stewart, G., Trull, T., *Mar. Chem.*, **2006**, 100, 213-233.

[270] Waite, A.M., Hill, P.S., *Mar. Chem.*, **2006**, 100, 366-375.

[271] Gustafsson, O., Andersson, P., Roos, P., Kukulska, Z., Broman, D., Larsson, U., Hajdu, S., Ingri, J., *Limnol. Oceanogr.*, **2004**, 2, 62-74.

[272] Lalande, C., Lepore, K., Cooper, L.W., Grebmeier, J.M., Moran, S.B., *Mar.Chem.*, **2007**, 103, 185-196.

[273] Buesseler, K.O., *Nature*, **1991**, 353, 420-423.

[274] Stanley, R.H.R., Buesseler, K.O., Manganini, S.J., Steinberg, D.K., Valdes, J.R., *Deep-Sea Res. I*, **2004**, 51, 1387-1395.

[275] Gardner,W.D., Richardson, M.J., Smith Jr., W.O., *Deep Sea Res.II*, **2000**, 47 (15-16), 3423-3449.

[276] Coale, K.H., *Limnol. Oceanogr.*, **1990**, 35 (6), 1376-1381.

[277] Passow, U., Dunne, J., Murray, J.W., Balistriery, L., Alldredge, A.L., *Mar.Chem.*, **2006**, 100, 323-336.

[278] Moran, S.B., Charette, M.A., Pike, S.M., Wicklund, C.A., *Mar. Chem.*, **1999**, 67, 33-42.

[279] Liu, Z., Stewart, G., Cochran, J.K., Lee, C., Armstrong, R.A., Hirschberg, D.J., Gasser, B., Miquel, J.C., *Deep Sea Res.I*, **2005**, 52, 1324-1344.

[280] Altabet, M.A., Bishop, J.K.B., McCarthy, M.J., *Deep Sea Res.*, **1992**, 39, S405-S417.

[281] Wegersky, P.J., *Limnol. Oceanogr.*, **1974**, 19, 980-984.

[282] Gardner, W.D., Richardson, M.J., Carlson, C.A., Hansell, D., Mishonov, A.V., *Deep Sea Res.II*, **2003**, 50, 655-674.

[283] Krasakopoulou, E. and Karageorgis, A.P., *Geo-Mar. Lett.*, **2005**, 25, 343-359.

[284] Cauwet, G., Gadel, F., de Souza Sierra, M.M., Donald, O., Ewald, M., *Continent. Shelf Res.*, **1990**, 10, 1025-1037.

[285] Cauwet, G., Miller, A., Brasse, S., Fengler, G., Mantoura, R.F.C., Spitzy, A., *Deep Sea Res. II*, **1997**, 44, 769-779.

[286] Zeri, C., Krasakopoulou, E., Dissolved and particulate organic carbon in an eastern Mediterranean environment (Saronikos Gulf, Greece). In: Proc. 7th International Conference on Environmental Science and Technology, Ermoupolis, Syros Isl., Greece, 2001.

[287] Honeyman, B.D., Balistrieri, L.S., Murray, J.W., *Deep Sea Res.,* **1988**, 35, 227-246.

[288] Santschi, P.H., Nyffeler, U.P., Li, Y.-H., O'Hara, P., Radionuclide cycling in natural waters: relevance of scavenging kinetics. In: Sediments and water interactions, P. G. Sly, editor, Springer Verlag, Berlin, 1986.

[289] Jannasch, H.H., Honeyman, B.D., Balistrieri, L.S., Murray, J.W., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1988**, 52, 567-577.

[290] Lee, T., Barg, E., Lal, D., Azam, F., *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **1993**, 96, 109–116.

[291] Coppola, L., Roy-Barman, M., Wassmann, P., Mulsow ,S., Jeandel, C., *Mar. Chem.*, **2002**, 80, 11-26

[292] Moran, S.B., Ellis, K.M., Smith, J.N., *Deep-Sea Res. II*, **1997**, 44 (8), 1593– 1606.

[293] Moran, S.B., Smith, J.N., *Cont. Shelf Res.*, **2000**, 20, 153– 167.

[294] Rutgers van der Loeff, M.M., Friedrich, J., Bathmann, U.V., *Deep-Sea Res. II*, **1997**, 44 (1-2), 457–478.

[295] Trimble, S.M., Baskaran, M., *Mar. Chem.*, **2005**, 96, 1 –19.

[296] Guo L., C. H. Coleman and Santschi P. H., *Mar. Chem.*, **1994**, 45, 105-119.

[297] Baskaran M. and Santschi P. H., *Mar. Chem.*, **1993**, 43, 95-114.

[298] Baskaran M., P.H. Santschi, G. Benoit and Honeyman B.D., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1992**, 56, 3375-3388.

[299] Moran B. and Buesseler K., *Nature*, **1992**, 359, 221-223.

[300] Baskaran, M., Santschi, P.H., Guo, L., Bianchi, T.S., Lambert, C., *Cont. Shelf Res.*, **1996**, 16, 353–380.

[301] Galanopoulou, S., Vgenopoulos, A., Conispoliatis, N., *Mar. Pollut. Bull.*, **2005**, 50, 520-525.

[302] Giuliani, S., Radakovitch, O., Frignani, M., Bellucci L.G., *Mar. Chem.*, **2007**, 106, 403-418.

[303] Amiel, D., Cochran, J.K., Hirschberg, D.J., *Deep Sea Res. II*, **2002**, 49, 5191-5209.

[304] Chen,M., Huang, Y., Cai, P., Guo, L., *Arctic*, **2002**, 56 (1), 32-44.

[305] Radakovitch, O., Frignani, M., Giuliani, S., Montanari, R., *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **2003**, 58, 813–824.

[cccvi] Zeri, C., Kontoyiannis, H., Giannakourou, A., *Continental Shelf Res.*, **2009**, 29, 886-895.

[cccvii] Dugdale, R.C., Wilkerson, F.R., *Oceanol. Acta*, **1988**, 9, 178–184.

[cccviii] Krom, M., Kress, N., Brenner, S., *Limnol. Oceanogr.*, **1991**, 36, 424–432.

[cccix] Krom, M.D., Brennen, S., Kress, N., Neori, A., Gordon, S., *Deep-Sea Res.*, **1992**, 39 (3–4), 467–480.

[cccx] Ignatiades, L., *Mar. Pollut. Bull.*, **1992**, 24, 238–243.

[cccxi] Moutin, T., Raimbault, P., *J. Mar. Sys.*, **2002**, 33–34, 273–288.

[cccxii] Thingstad, T.F., Rassoulzadegan, F., *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **1995**, 117, 299–306.

[cccxiii] Bosc, E., Bricaud, A., Antoine, D., *Glob. Biogeochem. Cycles*, **2004**, 18 (1).

[cccxiv] Fowler, S.W., Small, L.F., La Rosa, J., *Oceanol. Acta*, **1991**, 14 (1), 77–85.

[cccxv] Schmidt, S., Andersen, V., Belviso, S., Marty, J.-C., *Deep-Sea Res. I*, **2002**, 49 (8), 1507–1518.