

ΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΣΥΓΧΡΟΝΑ ΙΖΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΟΡΜΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Καμπέρη Ε., Αναγνώστου Χ. και Καραγεώργης Α.

Εθνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΚΘΕ), Αγ. Κοσμάς, 166 04 Ελληνικό, Αθήνα

ABSTRACT

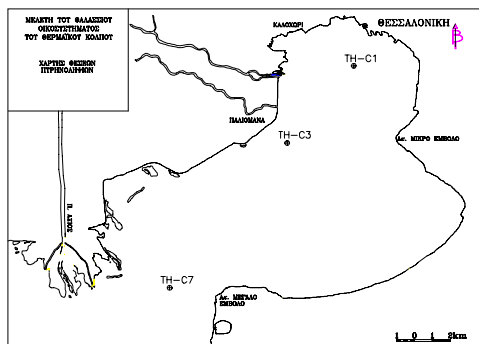
Kaberi H, Anagnostou Ch. & A. Karageorgis: The trend of the heavy metal distribution in the recent sediments of the bay and the gulf of Thessaloniki.

The aim of this paper is to describe the vertical and horizontal distribution of heavy metals in recent sediments of the northern part of Thermaikos gulf. A number of sediment cores was collected starting from the center of Thessaloniki bay to the southern part of Thessaloniki gulf. This area has been receiving for several years a large amount of domestic and industrial discharges that are deposited on the sediments.

Geochemical analyses performed in the < 2 μm fraction of the sediment samples revealed a significant increase of Zn, Pb, Cu and Cd towards the upper layer of the cores collected near the port of Thessaloniki and the old outfall of Axios river. According to the Geoaccumulation Index the surface sediments of the study area are characterised as unpolluted to moderately polluted, whereas only the deeper layers of the sediments in the southern part of Thessaloniki gulf seem to remain unaffected by the anthropogenic activities.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Περιοχή μελέτης είναι το ΒΑ τμήμα του Θερμαϊκού κόλπου, όπως οριοθετείται από τη νοητή γραμμή που εκτείνεται από τις εκβολές του Αξιού ποταμού έως το ακρωτήριο Μεγάλο Εμβολο και περιλαμβάνει τον όρμο και τον κόλπο της Θεσσαλονίκης (Εικ. 1). Η περιοχή αυτή δέχεται τα τελευταία χρόνια σημαντικά φορτία μετάλλων από τα αστικά λύματα και τα βιομηχανικά απόβλητα της ευρύτερης περιοχής της Θεσσαλονίκης, τα οποία οδηγούνται σε οριστική απόθεση στα ιζήματα του θαλάσσιου βυθού. Στη μελέτη του βυθού ως αποδέκτη της εισερχόμενης ύλης σημαντικό ρόλο παίζει η παράλληλη γνώση των χαρακτηριστικών των επιφανειακών αλλά και των βαθύτερων στρωμάτων του θαλάσσιου υποστρώματος.



Εικόνα 1 Χάρτης της περιοχής μελέτης και των θέσεων δειγματοληψίας.

Η παρούσα εργασία αποτελεί τμήμα της γενικότερης μελέτης του οικοσυστήματος του Θερμαϊκού κόλπου (ΕΚΘΕ, 1996). Με σκοπό την παρουσίαση της κατακόρυφης και οριζόντιας κατανομής των βαρέων μετάλλων στον εσωτερικό Θερμαϊκό κόλπο, θα παρατεθούν και θα συζητηθούν τα αποτελέσματα της γεωχημικής ανάλυσης επιλεγμένου αριθμού πυρήνων ιζημάτων οι οποίοι μπορούν να τοποθετηθούν σε έναν άξονα, κατά μήκος της εξεταζόμενης περιοχής, με αρχή το λιμάνι της Θεσσαλονίκης και κατάληξη την έξοδο του κόλπου της Θεσσαλονίκης προς τον Θερμαϊκό κόλπο, κοντά στις εκβολές του Αξιού ποταμού (Εικ. 1).

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η δειγματοληψία των πυρήνων ιζημάτων έγινε κατά τη διάρκεια ωκεανογραφικού πλόα με το Ω/Σ ΑΙΓΑΙΟ το 1995, με ανοξειδωτο πυρηνολήπτη βαρύτητας κυλινδρικής διατομής. Οι θέσεις δειγματοληψίας των τριών πυρήνων που θα συζητηθούν στην εργασία αυτή (TH-C1, TH-C3, TH-C7) φαίνονται στην Εικόνα 1. Τα βάθη των σταθμών από όπου συλλέχθηκαν οι πυρήνες είναι 17, 17 και 27 m, αντίστοιχα, ενώ το μήκος τους ήταν 276 cm, 350 cm και 327 cm, αντίστοιχα. Στο εργαστήριο έγινε μακροσκοπική περιγραφή των πυρήνων (περιγραφή της υφής και του χρώματος του ιζήματος κατά μήκος των πυρήνων) και πάρθηκαν δείγματα υλικού σε τακτά διαστήματα.

Στα δείγματα των ιζημάτων έγινε υγρός διαχωρισμός με σιφόνιο της < 2 μm κοκκομετρικής τάξης, στην οποία προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd, Fe και Mn (Atomic Absorption Spectrophotometer Varian SpectrAA και Perkin Elmer 4100). Για τον προσδιορισμό των μετάλλων έγινε πλήρης διαλυτοποίηση των δειγμάτων των ιζημάτων με σταδιακή επίδραση HNO₃, HClO₄, HF και βασιλικού νερού (HNO₃:HCl, 1:3), υπό πίεση.

Η επιλογή του $\varnothing < 2 \mu\text{m}$ κλάσματος έγινε για λόγους καλύτερης συγκρισιμότητας των αποτελεσμάτων, διότι με τον τρόπο αυτό αμβλύνεται η επίδραση της κοκκομετρικής ανομοιομορφίας των ιζημάτων, αλλά και με σκοπό να υπολογιστεί ο δείκτης γεωσυσσώρευσης (Geoaccumulation Index [I_{geo}], Müller, 1985) με βάση τον τύπο:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 * B_n}$$

όπου C_n η συγκέντρωση του στοιχείου “n” στο < 2 mm κοκκομετρικό κλάσμα του ιζήματος και B_n η συγκέντρωση του στοιχείου “n” για το “μέσο σχιστόλιθο” (Turekian and Wedepohl, 1961). Σύμφωνα με τις τιμές του δείκτη γεωσυσσώρευσης τα ιζήματα κατατάσσονται σε τάξεις (0-6), οι οποίες επιτρέπουν μία διαβάθμιση του χαρακτηρισμού της περιοχής ανάλογα με το βαθμό επιβάρυνσης σε ένα μέταλλο, σύμφωνα με τον πίνακα που ακολουθεί:

| Δείκτης I _{geo} | I _{geo} Τάξη | Βαθμός επιβάρυνσης |
|--------------------------|-----------------------|--|
| <0 | 0 | μη επιβαρυνόμενη περιοχή |
| 0-1 | 1 | μη επιβαρυνόμενη έως ελαφρά επιβαρυνόμενη |
| 1-2 | 2 | ελαφρά επιβαρυνόμενη περιοχή |
| 2-3 | 3 | ελαφρά έως έντονα επιβαρυνόμενη περιοχή |
| 3-4 | 4 | έντονα επιβαρυνόμενη περιοχή |
| 4-5 | 5 | έντονα επιβαρυνόμενη έως ρυπασμένη περιοχή |
| >5 | 6 | ρυπασμένη περιοχή |

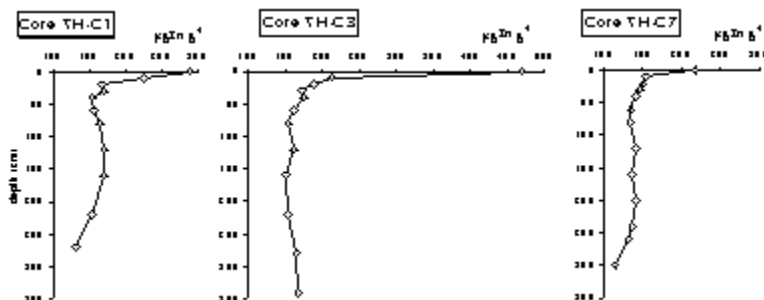
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Επικρατούσα φάση στα ιζήματα του θαλάσσιου υποστρώματος του όρμου και του κόλπου της Θεσσαλονίκης είναι η λεπτόκοκκη φάση της ιλυαργίλου, χαρακτηριστική δελταϊκών συστημάτων με έντονη τροφοδοσία (βλ. επίσης Χρόνης, 1986). Σύμφωνα με περιγραφή που έγινε από τους Καραγεώργη και συνεργάτες (1996), ο πυρήνας TH-C1 συλλέχθηκε κοντά στο λιμάνι της Θεσσαλονίκης, μακροσκοπικά παρουσίασε ένα στρώμα πάχους περίπου 22 cm από την επιφάνεια γκριζομαυρης ιλυαργίλου, τα κατώτερα στρώματα του πυρήνα ήταν ανάλογης σύστασης αλλά ανοιχτότερου χρώματος, ενώ από τα 180 cm βάθους παρατηρήθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις βιογενών υπολειμμάτων ανθρακικής σύστασης. Ο πυρήνας TH-C3 συλλέχθηκε στο δυτικό τμήμα του όρμου της Θεσσαλονίκης, κοντά στις παλαιές εκβολές του Αξιού, στην περιοχή Παλιομιάνα, παρουσίασε ομοιόμορφη ιλυαργιλώδη σύσταση και σκούρο γκριζομαυρο χρώμα σε όλο σχεδόν το μήκος του. Ο πυρήνας TH-C7, τέλος, συλλέχθηκε στο στόμιο του κόλπου της Θεσσαλονίκης κοντά στις εκβολές του Αξιού ποταμού, παρουσίασε επίσης ομοιόμορφη ιλυαργιλώδη σύσταση με σχετικά απότομη αλλαγή της κοκκομετρίας στα 257 cm από την αυξημένη παρουσία κελυφών ανθρακικής σύστασης.

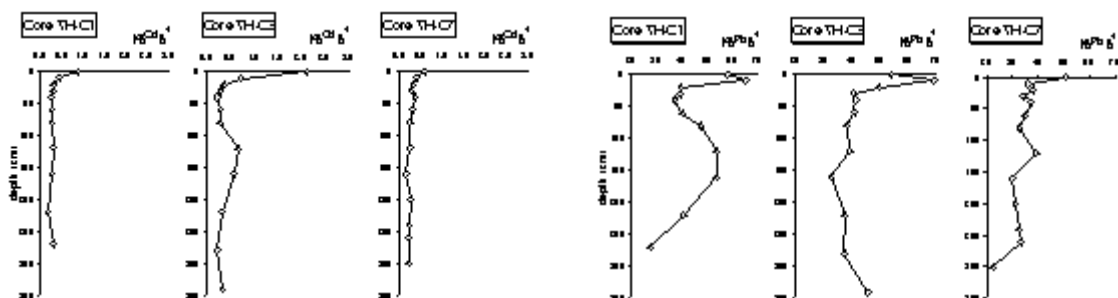
Με τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων των ιζημάτων μελετήθηκε η κατακόρυφη κατανομή των βαρέων μετάλλων, όπως και η οριζόντια κατανομή των συγκεντρώσεων από τον όρμο της Θεσσαλονίκης μέχρι την έξοδο του κόλπου της Θεσσαλονίκης. Από τα βαρέα μέταλλα που προσδιορίστηκαν, ο Zn, ο Cu, ο Pb και το Cd συσχετίζονται μεταξύ τους και συγχρόνως με τον οργανικό άνθρακα. Οι κατακόρυφες κατανομές τους παρουσιάζουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά.

Στην εικόνα 2 απεικονίζεται η κατανομή των περιεκτικοτήτων του Zn και στους τρεις πυρήνες. Είναι πολύ χαρακτηριστική η έντονα αυξητική τάση των συγκεντρώσεων του Zn στα ιζήματα της περιοχής. Οσο προσεγγίζουμε προς τις επιφανειακές εντελώς σύγχρονες αποθέσεις, οι περιεκτικότητες σε Zn εκτινάσσονται από τα 150 μg g⁻¹, που θεωρείται μάλλον τιμή υπόβαθρου, στα 470 μg g⁻¹. Φαίνονται επίσης χαρακτηριστικά τόσο οι σημεινές ρυπαντικές

δραστηριότητες μέσω του Γαλλικού ποταμού και της παλαιάς κοίτης του Αξιού (TH-C3), όσο και η έντονη επίδραση των αστικών λυμμάτων και των λιμενικών εγκαταστάσεων (TH-C1). Παρόμοια κατακόρυφη κατανομή παρουσίασαν το Cd, ο Pb (Εικ. 3) όπως επίσης ο Cu και ο οργανικός άνθρακας.



Εικόνα 2. Κατακόρυφη κατανομή των περιεκτικότητων του Zn στους πυρήνες.



Εικόνα 3. Κατακόρυφη κατανομή των περιεκτικότητων του Cd και του Pb στα ιζήματα των πυρήνων.

Είναι αξιοσημείωτο ότι, στο ανώτερο τμήμα του πυρήνα TH-C1, οι αυξημένες συγκεντρώσεις των μετάλλων συσχετίζονται με την ύπαρξη του επιφανειακού στρώματος γκριζόμαυρου χρώματος σχετικά εμπλουτισμένου σε οργανικό υλικό. Η αύξηση, τέλος, των συγκεντρώσεων που παρατηρήθηκε στο επιφανειακό στρώμα του πυρήνα TH-C7, σε συνδυασμό με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στα επιφανειακά ιζήματα της ίδιας περιοχής (Καμπέρη και συνεργάτες, 1996, Anagnostou et al., 1996), αποδίδεται σε φερτά υλικά του ποταμού Αξιού.

Το Ni συσχετίστηκε ισχυρά με το Cr, δημιουργώντας μία άλλη ομάδα στοιχείων με κύριο χαρακτηριστικό τις υψηλές συγκεντρώσεις σε όλη την κολώνα των ιζημάτων.

Η οριζόντια κατανομή των μετάλλων κατά μήκος της εξεταζόμενης περιοχής, αλλά και η ανθρωπογενής επιβάρυνση του θαλάσσιου υποστρώματος σε μέταλλα, φαίνεται στις τιμές του δείκτη γεωσυσσώρευσης των ιζημάτων, όπως αυτός υπολογίστηκε από τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο < 2 µm κοκκομετρικό κλάσμα, και σύμφωνα με τις οποίες τα ιζήματα κατατάσσονται στις αντίστοιχες τάξεις που δίνονται στον πίνακα I.

Πίνακας I. Τάξεις του δείκτη γεωσυσσώρευσης των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα των πυρήνων.

| Βάθος (cm) | Zn | | | Cu | | | Pb | | | Cd | | | Ni | | | Cr | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | TH-C1 | TH-C3 | TH-C7 | TH-C1 | TH-C3 | TH-C7 | TH-C1 | TH-C3 | TH-C7 | TH-C1 | TH-C3 | TH-C7 | TH-C1 | TH-C3 | TH-C7 | TH-C1 | TH-C3 | TH-C7 |
| 0 | 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 20 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 30 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 40 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 60 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 80 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 120 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 160 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 220 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 280 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 340 | | 1 | 0 | | 0 | 0 | 1 | 0 | | 1 | 0 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Σύμφωνα με τον δείκτη γεωσυσσώρευσης των ιζημάτων το επιφανειακό στρώμα των πυρήνων TH-C1 και TH-C3 χαρακτηρίζεται από μη επιβαρυνμένο έως ελαφρά επιβαρυνμένο σε Zn, Pb και Cu, ενώ ως προς το Cd από ελαφρά επιβαρυνμένο έως έντονα επιβαρυνμένο. Από τις τιμές του δείκτη επίσης φαίνεται ότι οι παλαιότερες αποθέσεις στους πυρήνες αυτούς συνίστανται από μη επιβαρυνμένα έως ελαφρά επιβαρυνμένα ιζήματα σε Zn και Pb ενώ ως προς τον Cu και το Cd, με μικρές εξαιρέσεις, από μη επιβαρυνμένα ιζήματα. Ο πυρήνας TH-C7 παρουσίασε ελαφρά επιβάρυνση μόνο στο επιφανειακό του στρώμα, με εξαίρεση τον Pb. Ως προς το Ni και το Cr, και οι τρεις πυρήνες σε όλο το μήκος τους χαρακτηρίζονται από μη επιβαρυνμένοι έως ελαφρά επιβαρυνμένοι, όπως όμως αναφέρθηκε και παραπάνω τα επίπεδα των μετάλλων αυτών βρέθηκαν σχετικά υψηλά σε όλη την περιοχή μελέτης, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η επιβάρυνση αυτή έχει φυσικά αίτια και όχι ανθρωπογενή. Ως προς τον Fe και το Mn όλα τα δείγματα των πυρήνων χαρακτηρίστηκαν ως μη επιβαρυνμένα (τάξη 0).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η κατακόρυφη και η οριζόντια κατανομή των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο υπόστρωμα του ΒΑ τμήματος του Θερμαϊκού κόλπου μελετήθηκε με τη γεωχημική ανάλυση επιλεγμένων πυρήνων ιζημάτων κατά μήκος της εξεταζόμενης περιοχής, από το κέντρο του όρμου της Θεσσαλονίκης μέχρι την έξοδο του κόλπου της Θεσσαλονίκης. Τα βαρέα μέταλλα που προσδιορίστηκαν ομαδοποιούνται με βάση τη μεταξύ τους συσχέτιση. Ο Zn με τον Pb τον Cu και το Cd, όπως και ο οργανικός άνθρακας, παρουσίασαν αύξηση των συγκεντρώσεών τους από τα βαθύτερα στρώματα προς την επιφάνεια, ιδιαίτερα έντονη στα τελευταία εκατοστά της στήλης του ιζήματος και κυρίως κοντά σε πηγές ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως το λιμάνι της Θεσσαλονίκης και η παλαιά κοίτη του Αξιού. Οι συγκεντρώσεις του Ni και του Cr βρέθηκαν σχετικά υψηλές σε όλο το υπόστρωμα, εξαιτίας υψηλού γεωχημικού υπόβαθρου, τα επίπεδα του Fe δεν παρουσίασαν ιδιαίτερες διακυμάνσεις, ενώ οι συγκεντρώσεις του Mn, όπως ήταν αναμενόμενο, ακολούθησαν τις μεταβολές των οξειδοαναγωγικών συνθηκών.

Ο προσδιορισμός των μετάλλων στο < 2 μm κοκκομετρικό κλάσμα των ιζημάτων επέτρεψε τον υπολογισμό του δείκτη γεωσυσσώρευσης, σύμφωνα με τις τιμές του οποίου τα ιζήματα του υποστρώματος του όρμου της Θεσσαλονίκης χαρακτηρίστηκαν από μη επιβαρυνμένα έως ελαφρά επιβαρυνμένα σε Zn, Cu, Pb, Ni και Cr, έως και έντονα επιβαρυνμένα επιφανειακά σε Cd. Προχωρώντας προς τα νότια του κόλπου της Θεσσαλονίκης, στην περιοχή των εκβολών του Αξιού, μόνο τα επιφανειακά στρώματα παραμένουν ελαφρά επιβαρυνμένα σε Zn, Pb, Cd, Ni και Cr, ενώ τα βαθύτερα στρώματα χαρακτηρίστηκαν ως μη επιβαρυνμένα, με εξαίρεση το υψηλό υπόβαθρο του Ni και του Cr.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anagnostou Ch., Kaberi H and Karageorgis A.** (1996): The effect of domestic and industrial discharges on the seabed quality of Thessaloniki bay and gulf. Proceedings of the 3rd International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki, Greece, September 16-20, p. 227-233.
- Müller G.** (1985): Unseren Fluessen geht's wieder besser - Bild der Wissenschaft **10**, p.75-97, Stuttgart.
- ΕΚΘΕ** (1996): Μελέτη του Θαλάσσιου Οικοσυστήματος του Θερμαϊκού Κόλπου. Τεχνική Έκθεση, Εθνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών, Αθήνα, σελ. 431.
- Καμπέρη Ε., Αναγνώστου Χ. και Καραγεώργης Α.** (1996): Τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων και του οργανικού άνθρακα στα επιφανειακά ιζήματα του Θερμαϊκού κόλπου. Μελέτη του Θαλάσσιου Οικοσυστήματος του Θερμαϊκού Κόλπου. Τεχνική Έκθεση, Εθνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών, Αθήνα, σελ. 347-361.
- Καραγεώργης Α., Αναγνώστου Χ., Καψιμάλης Β., Γεωργίου Π. και Ρουσσάκης Γ.** (1996): Η ποιότητα του θαλάσσιου υποστρώματος στον όρμο και στον κόλπο της Θεσσαλονίκης. Μελέτη του Θαλάσσιου Οικοσυστήματος του Θερμαϊκού Κόλπου. Τεχνική Έκθεση, Εθνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών, Αθήνα, σελ. 301-345.
- Turekian K.K. and Wedepohl K.H.** (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Bull. Geol. Soc. Am. **72**, 175-192.
- Χρόνης Γ.** (1986): Η σύγχρονη δυναμική και η πρόσφατη ολοκαινική ιζηματογένεση στο εσωτερικό πλατώ του Θερμαϊκού κόλπου. Διδ. Διατρ., Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 215.