

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΑ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΟΡΜΟΥ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ

Καραγεώργης Α.*, Σιούλας Α.** και Αναγνώστου Χρ.*

*Εθνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΚΘΕ), Άγιος Κοσμάς, 16604 Ελληνικό, Αθήνα

**Υδροβιολογικός Σταθμός Ρόδου (ΥΣΡ), Οδός Κώ, 85100 Ρόδος

ABSTRACT

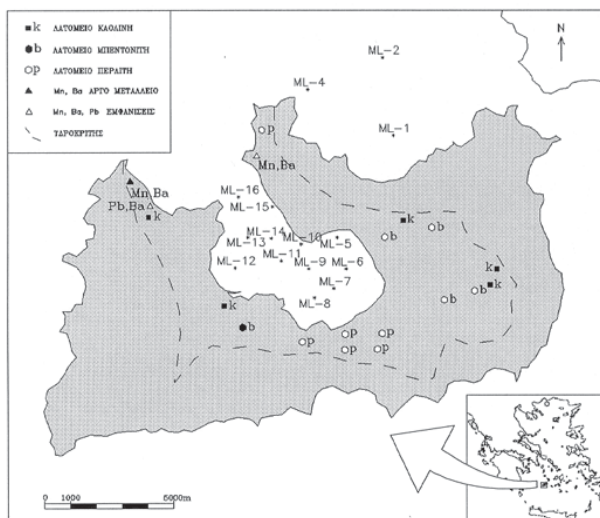
Karageorgis A., Sioulas A. and Anagnostou Ch. Process of marine sediments physical enrichment in metals: The case of Milos bay.

A series of 15 samples of surficial sediments from Milos bay have been analyzed for their mineralogical and geochemical properties, in the fine fraction (< 6µm). The dominant minerals were smectite, illite, kaolinite and chlorite, from the clay minerals group, accompanied by quartz, calcite, Mg-calcite and feldspars. Geochemical analyses and the calculation of "Geoaccumulation Index", revealed that sediments were enriched in Pb, Zn and Mn. The high concentrations of these elements are related to the cathment basins' petrology, consisted of volcanic formations and several hydrothermal mineral deposits. Therefore, they are considered as a "natural" enrichment, not related to human activities.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η νήσος Μήλος ανήκει στο νησιωτικό σύμπλεγμα των Κυκλάδων και έχει έκταση περίπου 155 km² (Εικ. 1). Είναι τμήμα του ευρύτερου ηφαιστειακού τόξου του νότιου Αιγαίου και καλύπτεται, στο μεγαλύτερο μέρος της, από πυροκλαστικά, όπως λάβες, τόφους και πράσινο λαχάο (Φυτίκας 1977, Hauck 1984). Στη Μήλο γίνεται εκτεταμένη εκμετάλλευση υδροθερμικών κοιτασμάτων καολίνη, μπεντονίτη, θείου, βαρύτη, γαληνίτη κ.ά. (Χρησιτίδης και Μαρκόπουλος 1993, Dietrich et al. 1993, Κούκουζας 1995), πολλά από τα οποία βρίσκονται στην υδρογραφική λεκάνη του όρμου της Μήλου (Εικ. 1). Ο όρμος της Μήλου παρουσιάζει γενικά ομαλό υποθαλάσσιο ανάγλυφο και καλύπτεται από ιζήματα αμμώδους σύστασης (Σταυρόπουλος 1993). Μερικές πληροφορίες για την ποιότητα των ιζημάτων της ευρύτερης περιοχής έχουν δοθεί στο παρελθόν από τους ΕΚΘΕ (1990), Σταυρόπουλος (1993) και Hodgkinson et al. (1994).

Η παρούσα μελέτη εξετάζει σε λεπτομέρεια την ορυκτολογική και γεωχημική σύσταση των επιφανειακών ιζημάτων του όρμου της Μήλου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τροφοδοσία του όρμου με χερσογενές υλικό, που προέρχεται από την αποσάθρωση αποκλειστικά ηφαιστειακών πετρωμάτων με μεταλλοφορίες. Επίσης εξετάζεται η πιθανότητα ανθρωπογενών επιδράσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον, με τη μορφή της επιβάρυνσης των επιφανειακών ιζημάτων σε βαρέα μέταλλα.



Εικόνα 1. Η περιοχή μελέτης με τα κυριότερα λατομεία, μεταλλεία και τους σταθμούς δειγματοληψίας επιφανειακών ιζημάτων.

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Συνολικά συλλέχθηκαν 15 επιφανειακά δείγματα ιζημάτων με ανοξείδωτο δειγματολήπτη τύπου Reineck, κατά τη διάρκεια ενός ωκεανογραφικού πλόα του ερευνητικού σκάφους “ΑΙΓΑΙΟ”. Το λεπτόκοκκο κλάσμα $Z < 6 \mu\text{m}$, που αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά και συγκεντρώνει μεγάλο μέρος των ιχνοστοιχείων, διαχωρίστηκε για τις ορυκτολογικές και γεωχημικές αναλύσεις.

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις έγιναν με ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-X Rigaku D/MAX B, με ακτινοβολία CuK_α και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Τα ολικά δείγματα αναλύθηκαν στην περιοχή $2-40^\circ 2\theta$. Τα αργιλικά ορυκτά αναλύθηκαν στην περιοχή $2-14^\circ 2\theta$ σε τρία στάδια: ακατέργαστο δείγμα, γλυκολιμένο και θερμοασμένο στους 375°C . Τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-X, σε ένα σύστημα EDXR-F Tracor TX 5000.

Για τον προσδιορισμό πιθανής επιβάρυνσης των ιζημάτων σε μέταλλα, χρησιμοποιήθηκε ο “δείκτης γεωσυσσώρευσης” Igeo του Müller (1979), σύμφωνα με τον τύπο:

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

όπου C_n είναι η μετρούμενη συγκέντρωση του στοιχείου “n” στην κοκκομετρική τάξη $< 2 \mu\text{m}$ (άργιλος) και B_n είναι η γεωχημική συγκέντρωση του στοιχείου “n” για το “μέσο σχιστόλιθο” (Turekian and Wedepohl 1961). Στην παρούσα εργασία εξαιτίας της πολύ μικρής συγκέντρωσης του αργιλικού κλάσματος στα δείγματα, χρησιμοποιήθηκε η κλάση $< 6 \mu\text{m}$. Η κλίμακα του δείκτη Igeo είναι η ακόλουθη:

I_{geo} τιμή	I_{geo} τάξη	Βαθμός επιβάρυνσης
>5	6	Ρυπασμένη περιοχή
4-5	5	Έντονα επιβαρυνμένη έως ρυπασμένη περιοχή
3-4	4	Έντονα επιβαρυνμένη περιοχή
2-3	3	Ελαφρά έως έντονα επιβαρυνμένη περιοχή
1-2	2	Ελαφρά επιβαρυνμένη περιοχή
0-1	1	Μή επιβαρυνμένη έως ελαφρά επιβαρυνμένη περιοχή
<0	0	Μή επιβαρυνμένη περιοχή

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ορυκτολογική σύσταση της φάσης $< 6 \mu\text{m}$ περιλαμβάνει αργιλικά ορυκτά, χαλαζία, ασβεσίτη, Mg-ασβεσίτη, K-άστριους και πλαγιόκλαστο. Στα αργιλικά ορυκτά κυριαρχεί ο σμεκτίτης, που αναγνωρίστηκε από την ανάκλαση στα 14.7 \AA στο ακατέργαστο δείγμα, η οποία μετακινήθηκε στα 17 \AA στο γλυκολιμένο και τέλος στα 10 \AA μετά από θέρμανση στους 375°C . Αναγνωρίστηκαν επίσης τα ορυκτά ιλλίτης, χλωρίτης και καολίνιτης.

Πίνακας 1. Συνοπτικά αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων επιφανειακών ιζημάτων ($n=15$).

		Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Ελάχιστο	Μέγιστο
SiO_2	(%)	47.38	2.53	41.08	52.79
Al_2O_3	(%)	13.23	0.91	11.13	14.79
Fe_2O_3	(%)	4.89	0.51	3.94	5.82
CaO	(%)	8.02	1.79	5.62	13.36
K ₂ O	(%)	2.08	0.17	1.77	2.46
TiO ₂	(%)	0.43	0.02	0.40	0.47
Mn	(ppm)	1685	1012	337	3318
Cu	(ppm)	51	6	42	68
Pb	(ppm)	151	57	60	239
Zn	(ppm)	325	61	231	443
Cr	(ppm)	120	28	63	167
Ni	(ppm)	61	10	37	83
Sr	(ppm)	420	70	308	599
Rb	(ppm)	94	6	80	101
Zr	(ppm)	141	14	109	162
V	(ppm)	83	9	67	97

Συνοπτικά αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων δίνονται στον Πίνακα 1. Παρατηρούμε ότι το άθροισμα SiO_2 και Al_2O_3 αποτελεί περίπου το 60% της περιεκτικότητας των δειγμάτων στα κύρια στοιχεία. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα στοιχεία Si και Al αποτελούν τα δομικά υλικά του πλέγματος των αργιλοπηριτικών ορυκτών, που κυριαρχούν στη λεπτόκοκκη φάση των ιζημάτων. Οι τιμές τους κυμαίνονται από 41.08% έως 52.79% και από 11.13% έως 14.79% αντίστοιχα, εμφανίζουν δε μικρές τυπικές αποκλίσεις (Πίνακας 1). Τα στοιχεία αυτά συνδέονται με τη χερσογενή φάση των ιζημάτων. Τα άλλα χερσογενή στοιχεία K και Ti εμφανίζουν ομοιόμορφη κατανομή στα δείγματα που αναλύθηκαν, όπως υποδεικνύεται από τις επίσης μικρές τυπικές αποκλίσεις, 0.17 και 0.02 αντίστοιχα.

Μεγάλη διακύμανση, από 5.62 έως 11.36%, παρουσιάζει το CaO , που συνδέεται με τα βιογενούς προέλευσης συστατικά του ιζήματος. Σε αυτή την αυτόχθονη φάση ανήκει και το Sr (308-599 ppm).

Σε ότι αφορά στα ιχνοστοιχεία, μπορούμε να διακρίνουμε δύο κατηγορίες: η πρώτη περιλαμβάνει τα στοιχεία Cu, Cr, Ni, Rb, Zr και V, που εμφανίζουν μικρές διακυμάνσεις και την κατηγορία των στοιχείων Mn, Zn και Pb, που παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Η συμπεριφορά των τελευταίων θα μελετηθεί και με τη βοήθεια του “δείκτη γεωσυσσώρευσης”.

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο κλάσμα $< 6 \mu\text{m}$ και οι αντίστοιχες τιμές Igeo παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Παρατηρούμε ότι για τα στοιχεία Cu, Cr και Ni, οι τιμές του Igeo είναι σχεδόν όλες αρνητικές, κατατάσσοντάς τα στην τάξη 0 (μη επιβαρυσμένα). Το Mn εμφανίζει 6 δείγματα στην τάξη 0, 6 στην τάξη 1 και 3 στην τάξη 2. Αντίστοιχα ο Zn, εμφανίζει 5 δείγματα στην τάξη 1 και 10 στην τάξη 2, ενώ ο Pb έχει 3 δείγματα στην τάξη 2 και 12 στην τάξη 3. Οι υψηλές τιμές του Igeo για τα τρία τελευταία στοιχεία, υποδηλώνουν μια επιβάρυνση των επιφανειακών ιζημάτων σε αυτά και συμφωνούν με αντίστοιχα αποτελέσματα των Hodgkinson et al. (1994).

Πίνακας 2. Συγκεντρώσεις μετάλλων και αντίστοιχες τιμές Igeo.

Sample	Mn	I _{geo}	Cu	I _{geo}	Pb	Igeo	Zn	I _{geo}	Cr	Igeo	Ni	I _{geo}
ML-1	361	-1.82	45	-0.58	60	1.00	231	0.70	103	-0.39	56	-0.87
ML-2	1247	-0.03	42	-0.68	89	1.57	243	0.77	91	-0.57	57	-0.84
ML-3	337	-1.92	54	-0.32	60	1.00	443	1.64	114	-0.24	63	-0.70
ML-5	740	-0.78	68	0.01	130	2.12	309	1.12	156	0.21	69	-0.56
ML-6	1815	0.51	51	-0.40	161	2.42	279	0.97	140	0.05	68	-0.58
ML-7	2041	0.68	50	-0.43	128	2.09	266	0.90	135	0.00	69	-0.56
ML-8	3013	1.24	52	-0.38	122	2.02	306	1.10	167	0.31	83	-0.30
ML-9	1133	-0.17	46	-0.55	134	2.16	283	0.99	139	0.04	66	-0.63
ML-10	2480	0.96	54	-0.32	185	2.62	324	1.19	140	0.05	62	-0.72
ML-11	1655	0.38	52	-0.38	179	2.58	359	1.33	106	-0.35	59	-0.79
ML-12	425	-1.58	48	-0.49	128	2.09	310	1.12	63	-1.10	37	-1.46
ML-13	1504	0.24	50	-0.43	212	2.82	398	1.48	91	-0.57	55	-0.89
ML-14	1952	0.61	54	-0.32	211	2.81	374	1.39	134	-0.01	60	-0.77
ML-15	3261	1.35	54	-0.32	225	2.91	349	1.29	112	-0.27	61	-0.74
ML-16	3318	1.38	50	-0.43	239	2.99	401	1.49	105	-0.36	54	-0.92

Για τον προσδιορισμό υπο-ομάδων χημικών στοιχείων κατασκευάστηκε ο πίνακας συντελεστών συσχέτισης r (Πίνακας 3). Παρατηρούμε ότι διαμορφώνονται τρεις ομάδες, στις οποίες τα στοιχεία εμφανίζουν υψηλούς συντελεστές συσχέτισης: i) η πρώτη αφορά στα στοιχεία Si, Al, Fe, K και συνδέεται με τη χερσογενή φάση των ιζημάτων. Όλα σχεδόν τα ιχνοστοιχεία συσχετίζονται θετικά με τα παραπάνω, υποδηλώνοντας ότι, τουλάχιστον ένα μέρος των μετάλλων είναι συνδεδεμένο με τη χερσογενή φάση. Αυτό ισχύει και για τους πιθανούς ρύπους, τα στοιχεία Pb, Zn και Mn, ii) η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τα στοιχεία Ca και Sr, που εκπροσωπούν την αυθιγενή βιογενή φάση των ιζημάτων. Η βιογενής ομάδα εμφανίζει αρνητικό πρόσημο, δείχνοντας τη διαφορετική της προέλευση και την αντίθεση προς τα χερσογενή στοιχεία, και iii) τα στοιχεία Mn, Fe, Pb, Cr και Ni διαμορφώνουν έναν παράγοντα Fe-Mn οξειδίων, που δεσμεύει ένα μέρος των

μετάλλων. Η διαδικασία της προσρόφησης μετάλλων στα οξειδία είναι ένα συνηθισμένο φαινόμενο στα θαλάσσια ιζημάτα. Τα οξειδία παρατηρούνται είτε σαν επικαλύψεις στους κόκκους των αργιλικών ορυκτών, είτε σαν ανεξάρτητα σωματίδια (Förstner and Wittman 1983). Ο Fe και το Mn συσχετίζονται θετικά με τα χερσογενή Si, Al και K, που σημαίνει ότι ένα μέρος τους δεσμεύεται σε πλεγματοειδείς θέσεις των αργιλικών ορυκτών.

Πίνακας 3. Πίνακας συντελεστών συσχέτισης r ($n=15$)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Mn	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Sr	Rb	Zr
SiO ₂															
Al ₂ O ₃	0.831														
Fe ₂ O ₃	0.642	0.413													
CaO	-0.669	-0.820	-0.261												
K ₂ O	0.654	0.581	0.904	-0.360											
TiO ₂	0.379	0.333	-0.108	0.070	-0.069										
Mn	0.555	0.337	0.848	-0.254	0.682	-0.028									
Cu	0.173	0.266	0.146	-0.271	0.295	-0.242	0.069								
Pb	0.437	0.434	0.635	-0.417	0.497	-0.064	0.710	0.215							
Zn	0.384	0.255	0.220	-0.071	0.073	0.368	0.191	0.353	0.458						
Cr	0.301	0.150	0.570	-0.182	0.674	-0.436	0.328	0.516	0.003	-0.134					
Ni	0.286	0.026	0.598	0.020	0.644	-0.315	0.345	0.341	-0.125	-0.145	0.912				
Sr	-0.784	-0.763	-0.183	0.821	-0.230	-0.298	-0.212	0.090	-0.160	-0.100	0.000	0.073			
Rb	0.385	0.651	0.333	-0.800	0.467	-0.342	0.220	0.456	0.541	0.054	0.316	0.063	-0.410		
Zr	-0.488	-0.717	-0.123	0.492	-0.370	-0.407	-0.150	0.048	0.035	0.191	-0.035	-0.054	0.551	-0.230	
V	0.657	0.426	0.330	-0.357	0.227	0.273	0.338	-0.036	0.121	0.402	-0.038	0.151	-0.632	0.007	-0.310

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η λεπτόκοκκη φάση < 6 μm των επιφανειακών ιζημάτων του όρμου της Μήλου αποτελείται από αργιλικά ορυκτά (σμεκτίτη, ιλλίτη, καολινίτη και χλωρίτη), χαλαζία, αβεσσίτη, Mg-αβεσσίτη και άστριους. Οι γεωχημικές αναλύσεις και ο “δείκτης γεωσυσσώρευσης”, επισήμαναν την επιβάρυνση των ιζημάτων σε Mn, Zn και Pb. Η προέλευση των χημικών στοιχείων είναι κατά μείζονα λόγο χερσογενής για όλα τα στοιχεία, εκτός των Ca και Sr, που είναι βιογενούς προέλευσης αυθιγενή συστατικά. Επίσης αυθιγενής είναι και ο παράγοντας των Fe-Mn οξειδίων, που συνδέεται με ένα μέρος των μετάλλων.

Η επιβάρυνση των επιφανειακών ιζημάτων σε Pb, Zn και Mn, φαίνεται να σχετίζεται με φυσικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα στον κύκλο τροφοδοσίας του όρμου της Μήλου με κλαστικό υλικό. Η παρουσία εκτεταμένων ηφαιστειακών σχηματισμών και οι εμφανίσεις ματαλλοφοριών μέσα στην υδρογραφική λεκάνη του όρμου της Μήλου, εμπλούτισαν τα επιφανειακά θαλάσσια ιζημάτα στα παραπάνω στοιχεία. Τα στοιχεία αυτά βρίσκονται κατά ένα μέρος δεσμευμένα στο πλέγμα των αργιλικών ορυκτών, ενώ ένα άλλο μέρος τους προσροφάται στα Fe-Mn οξειδία. Από τα παραπάνω, καταλήγουμε ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις των Pb, Zn και Mn, στα επιφανειακά ιζημάτα του όρμου της Μήλου, δεν σχετίζονται με ανθρωπογενή επίδραση, αλλά σε διεργασία “φυσικού” εμπλουτισμού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Χρηστίδης Γ. και Μαρκόπουλος Θ. (1993). Διεργασίες δημιουργίας καολινιτών στους μπετονιότες της Μήλου, και η επίδρασή τους στις φυσικοχημικές ιδιότητες των μπετονιτών. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., **28/2**: 329-340.
- Dietrich V., Nuesch R. and Ballanti D. (1993). The origin of Milos bentonite deposits. Bull. Geol. Soc. Greece., **28/2**: 329-340.
- Förstner U. and Wittman G.T.W. (1983). Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, 486p.
- Φυντίκας Μ. (1977). Γεωλογική και γεωθερμική μελέτη της νήσου Μήλου. ΙΓΜΕ, **18**: No 1, 228 σελ.
- Hauck M.B. (1984). Die Barytlagerstätten der Inselgruppe Milos/Agais (Griecheland). Ph.D Thesis, Univ. Karlsruhe.
- Hodkinson R.A., Cronan D.S. Varnavas S. and Perissoratis C. (1994). Regional Geochemistry of Sediments from the Hellenic Volcanic Arc in Regard to Submarine Hydrothermal Activity. Marine Georesources and Geotechnology, **12**: 83-129.
- Koukoulzas N. (1995). Greek Perlite: Comparison with some deposits of the Carpatho-Balkan Region. Geol. Soc. Greece, Sp. Publ., **No. 4/2**: 750-753.
- Müller G. (1979) Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. Umschau, **79**: 778-783.
- ΕΚΘΕ (1990). Ωκεανογραφική μελέτη της νήσου Μήλου. Τεχνική έκθεση, 206 σελ.
- Σταυρόπουλος Θ. (1993). Κοκκομετρική, ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη του θαλάσσιου χώρου της Μήλου, με έμφαση στο υδροδυναμικό καθεστώς της περιοχής και στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Διπλωμ. Εργ., Πολυτεχνείο Χανίων, 129 σελ.
- 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.