

# ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΙΧΝΗΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟΝ ΘΕΡΜΑΪΚΟ ΚΟΛΠΟ

---

X. Ζέρη<sup>1</sup>, D. Garbe-Schonberg<sup>2</sup>, E. Κρασακοπούλου<sup>1</sup>,  
E. Καμπέρη<sup>1</sup> & X. Αναγνώστου<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Εθνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών, Αγ. Κοσμάς 16604 Ελληνικό.

E-mail: chris@fl.ncmr.gr

<sup>2</sup>University of Kiel - Christian-Albrechts, Institute of Geology and Paleontology,  
University of Kiel, D-24098

## ABSTRACT

**Zeri, C., Garbe-Schonberg, D., Krasakopoulou, E., Kaberi, E. and Anagnostou, C., 1999. • Study of trace metal behaviour in the Thermaikos Gulf.**

Trace element (Cd, Cu, Ni, Mn, Co) determinations were performed on both dissolved and particulate phase in water samples collected from the Thermaikos gulf. Our results show that increased trace element loads enter the system mainly in the dissolved state. Terrestrial particles contribute largely to Ni and Mn, whereas Cu, Co and Cd show increased affinity to biogenic particles.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

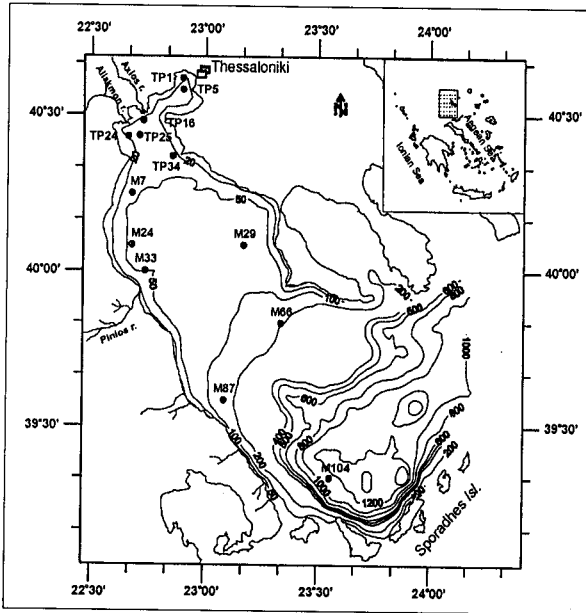
Οι κύριοι στόχοι αυτής της εργασίας ήταν: (α) ο προσδιορισμός των επιπέδων των συγκεντρώσεων και της κατανομής των ιχνημετάλλων Cd, Co, Cu, Ni και Mn στον Θερμαϊκό Κόλπο, (β) η διερεύνηση πιθανής ανάμειξης τους στους βιογεωχημικούς κύκλους, καθώς και (γ) ο καθορισμός του ρόλου της αιωρούμενης ύλης στον κύκλο των ιχνημετάλλων και στην απομακρυσή τους από την υδάτινη στήλη.

## ΥΛΙΚΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ

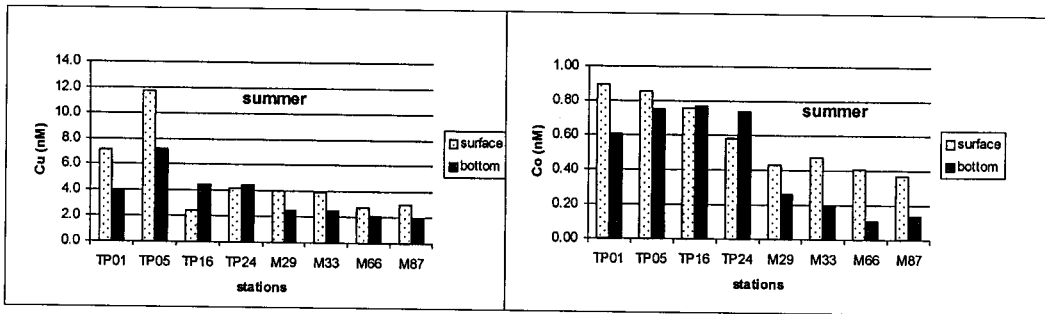
Έγινε δειγματοληψία νερού (1l) και σωματιδιακής ύλης -με διήθηση ~8l- κατά τη διάρκεια 2 ωκεανογραφικών πλόων με το Ω/Κ Αιγαίο στον Θερμαϊκό κόλπο (Ιούλιος 1997 και Φεβρουάριος 1998). Τα δείγματα συλλέχθηκαν από 13 επιλεγμένους σταθμούς (σχήμα 1). Για τον προσδιορισμό των ολικών διαλυτών συγκεντρώσεων των Cd, Cu, Co, Ni, Mn, έγινε προσυγκέντρωση από ρητίνη Chelex-100 [1], ενώ για να προσδιορισθεί πιθανή σχέση των ιχνημετάλλων με την διαλυτή οργανική ύλη έγινε προσυγκέντρωση με C<sub>18</sub> Sep-Pak [2]. Τα μέταλλα μετρήθηκαν στα αντίστοιχα εκλούσματα με άφλογη ατομική απορρόφηση. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στα φίλτρα προσδιορίστηκαν με ICP-MS. Παράλληλα έγιναν και μετρήσεις σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) με στοιχειακό αναλυτή [3].

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

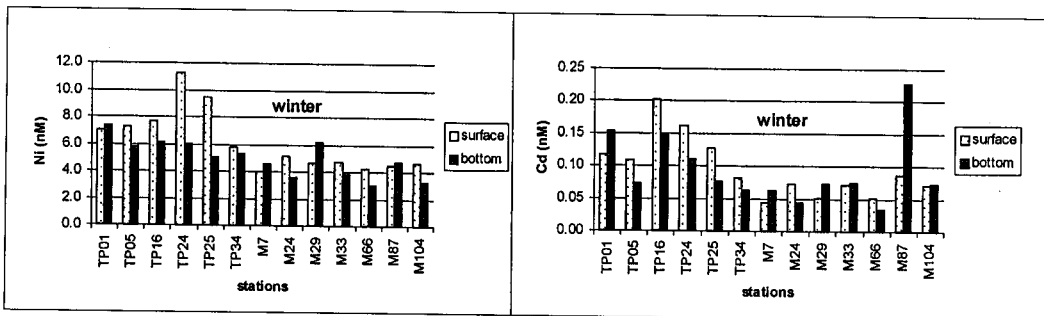
Στον έσω-Θερμαϊκό κόλπο κατά την θερινή δειγματοληψία οι μέσες συγκεντρώσεις των Cd, Cu, Ni, Mn, Co που μετρήθηκαν είναι 0.295, 7.15, 8.49, 45.9 και 0.715 nM, αντίστοιχα.



Σχήμα 1. Η περιοχή μελέτης.



Σχήμα 2. Κατανομή διαλυτού Cu (nM) και Co (nM) τον Ιούλιο 97 στον Θερμαϊκό Κόλπο.



Σχήμα 3. Κατανομή διαλυτού Ni (nM) και Cd (nM) τον Φεβρουάριο 98 στον Θερμαϊκό Κόλπο.

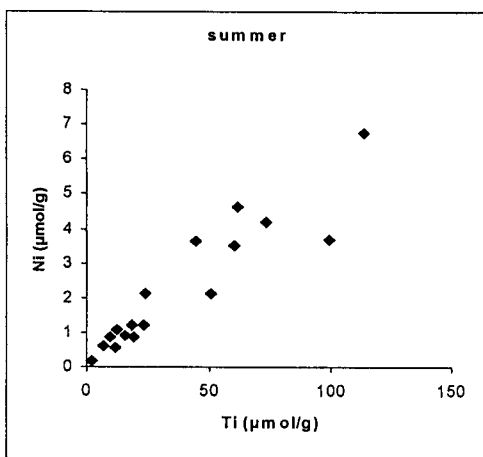
Τον χειμώνα οι συγκεντρώσεις μειώνονται σε 0.113 nM για το Cd, 3.15 nM για τον Cu, και 6.86 nM για το Ni, ενώ οι συγκεντρώσεις του Mn παραμένουν σχετικά σταθερές (51.5 nM). Στον έξω-Θερμαϊκό τα επίπεδα των διαλυτών ιχνημετάλλων είναι χαμηλά και δεν διαφοροποιούνται σημαντικά μεταξύ των δύο εποχών (Cd: 0.089 nM (θ), 0.071 nM (χ), Cu: 2.79 nM (θ), 3.26 nM (χ), Ni: 5.71 nM (θ), 4.25 nM (χ), Mn: 17.5 nM (θ), 6.65 nM (χ), Co: 0.277 nM (θ)).

Τα χαμηλά επίπεδα των ιχνημετάλλων στον έξω-Θερμαϊκό δικαιολογούνται από την απόσταση της περιοχής από τις πηγές εμπλουτισμού καθώς και από τον ολιγοτροφικό χαρακτήρα και την περιορισμένη βιολογική δραστηριότητα. Αντίθετα, ο εμπλουτισμός του όρμου της Θεσσαλονίκης και του έσω-Θερμαϊκού με ιχνημέταλλα είναι αναμενόμενος λόγω της παρουσίας πολλών σημειακών πηγών στην περιοχή, όπως η πόλη της Θεσσαλονίκης, η βιομηχανική περιοχή και οι εκβολές των ποταμών Αξιού και Αλιάκμονα. Απο το σχήμα 2 φαίνεται καθαρά ότι τα επιφανειακά νερά του όρμου της Θεσσαλονίκης (σταθμοί TP01, TP05) είναι εμπλουτισμένα σε Cu και Co την καλοκαιρινή περίοδο. Αντίθετα, στην περιοχή των εκβολών (σταθμοί TP16, TP24, TP25) το επιφανειακό στρώμα εμφανίζεται εμπλουτισμένο σε Cd, Cu και Ni κατά την χειμερινή δειγματοληψία (σχήμα 3) και συμπίπτει με αυξημένη παροχή των ποταμών. Εκτός όμως από την συνεισφορά των ποταμών σε διαλυτό μέταλλο και τα ποτάμια σωματίδια κατά την είσοδό τους στο θαλασσινό νερό απελευθερώνουν μέταλλα σε διαλυτή μορφή. Είναι γνωστή και έχει παρατηρηθεί σε πολλές εκβολές ποταμών, η περίπτωση του Cd που σχηματίζει σταθερά χλωρο- σύμπλοκα. [4]. Επιπλέον, σε ό,τι αφορά τον εμπλουτισμό της περιοχής σε Cd φαίνεται ότι σημαντικό ρόλο παίζει η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων στην περιοχή της λεκάνης απορροής των ποταμών., καθώς το Cd βρίσκεται ως πρόσμιξη σε αυτά. Η πολύ καλή θετική συσχέτιση του διαλυτού Cd με τα PO<sub>4</sub> κατά την χειμερινή δειγματοληψία επιβεβαιώνει την παραπάνω παρατήρηση. Το Mn ακολουθεί μια διαφορετική συμπεριφορά παρουσιάζοντας αυξημένες συγκεντρώσεις στην ζώνη του πυθμένα. Τα ψηλά φορτία οργανικού άνθρακα και ρύπων οδηγούν πιθανώς σε διαγενετικές διεργασίες στο ίζημα με παράλληλη απελευθέρωση διαλυτού Mn.

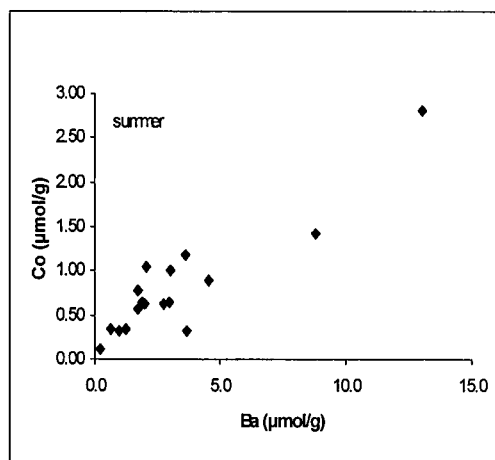
Τα πειράματα που έγιναν με C<sub>18</sub> Sep-Pak έδειξαν ότι υπάρχει κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ διαλυτής οργανικής ύλης και ιχνημετάλλων. Πιο συγκεκριμένα η συμπλεκτική ικανότητα με την οργανική ύλη αυξάνεται με τη σειρά Cd < Ni < Cu. Τα ποσοστά του ολικού μετάλλου που κατακρατήθηκαν από τα Sep-Pak κυμαίνονται από 7.6 έως 32.4 % για το Cu, 0.93 έως 4.57 % για το Ni και 0.26 έως 7.50 % για το Cd και τα μεγαλύτερα εμφανίζονται στον όρμο της Θεσσαλονίκης και στις εκβολές των ποταμών. Φαίνεται λοιπόν ότι στον Θερμαϊκό υπάρχει σημαντική συμμετοχή του διαλυτού Cu στους βιολογικούς κύκλους και σε μικρότερο βαθμό των Ni και Cd.

Τα σωματιδιακά ιχνημέταλλα στα νερά του Θερμαϊκού, ακολουθούν σε γενικές γραμμές την ίδια κατανομή με τα διαλυτά; δηλαδή οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται από τον έσω-προς των έξω- Θερμαϊκό κόλπο. [Μέσες τιμές: Έσω-Θερμαϊκός; Cd: 0.012 (nM) (θ), 0.069

(nM) ( $\chi$ ), Cu: 1.25 (nM) ( $\theta$ ), 2.05 (nM) ( $\chi$ ), Ni: 2.87 (nM) ( $\theta$ ), 5.51 (nM) ( $\chi$ ); Mn: 90.5 (nM) ( $\theta$ ), 52.4 (nM) ( $\chi$ ), Co: 0.762 (nM) ( $\theta$ ) / *Εξω Θερμαϊκός*: Cd: 0.002 (nM) ( $\theta$ ), 0.005 (nM) ( $\chi$ ), Cu: 0.607 (nM) ( $\theta$ ), 0.811 (nM) ( $\chi$ ), Ni: 1.06 (nM) ( $\theta$ ), 2.52 (nM) ( $\chi$ ); Mn: 20.60 (nM) ( $\theta$ ), 13.26 (nM) ( $\chi$ ), Co: 0.274 (nM) ( $\theta$ )]. Από τις συγκεντρώσεις των διαλυτών και σωματιδιακών μετάλλων φάνηκε ότι η επικρατούσα φάση είναι η διαλυτή καθώς 90% του Cd και 80% του Cu και Ni βρίσκονται σε διαλυτές μορφές. Το Mn και το Co σχετίζονται περισσότερο με την σωματιδιακή ύλη καθώς μόνο 33-50% εμφανίζεται σε διαλυτές μορφές. Τα παραπάνω αποδίδονται στην χαμηλή συγκέντρωση σωματιδιακής ύλης που μετρήθηκε στην περιοχή [5]. Η προσρόφηση των μετάλλων από την σωματιδιακή ύλη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η σχετική συνεισφορά των αργιλικών, της οργανικής ύλης, των οξειδίων Fe-Mn καθώς και των ανθρακικών. Προκειμένου να προσδιορίσουμε κάποια σχέση ανάμεσα στο σωματιδιακό μέταλλο και στη σύσταση της σωματιδιακής ύλης έγιναν μετρήσεις Ti και Ba. Το Ti είναι ένα στοιχείο αποκλειστικά γαιώδους προελεύσεως και χρησιμεύει ως μέτρο της παρουσίας των αργιλοπυριτικών στην σωματιδιακή ύλη. Στον Θερμαϊκό κόλπο οι συγκεντρώσεις του Ti κυμάνθηκαν από 1.7 έως 113.9 nmol/g. Αυτή η μεγάλη διακύμανση υποδηλώνει μια ανομοιόμορφη κατανομή των χερσαίων εισροών στην περιοχή. Γενικά οι συγκεντρώσεις παρουσιάστηκαν πιο αυξημένες στα δείγματα της περιοχής του πυθμένα καθώς και μπροστά στους ποταμούς Αλιάκμονα (στ. TP24) και Πηνειό (στ. M33), αλλά και στον όρμο της Θεσσαλονίκης (στ. TP05). Οι μετρήσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) κυμάνθηκαν από 2.60 % έως 54.32 % και αντίθετα από το Ti, έδειξαν αυξημένα ποσοστά στα επιφανειακά δείγματα. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η σωματιδιακή ύλη της επιφανείας είναι διαφορετικής φύσεως από ότι του πυθμένα. Από τους συντελεστές συσχέτισης των σωματιδιακών μετάλλων με το σωματιδιακό Ti, φάνηκε ότι, μόνο



Σχήμα 4.  
Συσχετισμός Ni-Ti στην αιωρούμενη ύλη.



Σχήμα 5  
Συσχετισμός Co-Ba στην αιωρούμενη ύλη

το Ni και τις δύο εποχές και το Mn το καλοκαίρι ακολουθούν την κατανομή του Ti (σχήμα 4). Αντίθετα τα υπόλοιπα στοιχεία που μετρήθηκαν έδειξαν πολύ χαμηλή έως αρνητική συσχέτιση με το Ti. Περαιτέρω, έγιναν συσχετισμοί με τον σωματιδιακό οργανικό άνθρακα (POC) και το Ba ( $\mu\text{mol/g}$ ). Είναι γνωστό ότι το Ba συσσωρεύεται μαζί με τις αποδομημένες οργανικές ενώσεις στην σωματιδιακή ύλη και απελευθερώνεται στη διαλυτή φάση μέσω βακτηριακής δράσης [6]. Από τις θετικές συσχετίσεις των ιχνημετάλλων Cu, Co και Cd με το Ba αλλά και το POC φάνηκε ότι τα μέταλλα αυτά παρουσιάζουν συνάφεια με τα οργανικά σωματίδια (σχήμα 5).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Τα παραπάνω αποτελέσματα μας έδειξαν ότι στον Θερμαϊκό κόλπο έχουμε σημαντικές εισροές ιχνημετάλλων από τους ποταμούς αλλά και από την ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλονίκης, κυρίως μέσω της διαλυτής φάσης. Η συνεισφορά των χερσαίων σωματιδίων αφορά κυρίως τα στοιχεία Ni και Mn, ενώ ο Cu, το Co και το Cd εμφανίζουν συνάφεια με τα οργανικά σωματίδια και κατά συνέπεια εμπλέκονται στις βιολογικές διεργασίες. Αυτή η συμπεριφορά είναι πιο έντονη για τον Cu ο οποίος παρουσιάζει αυξημένη τάση σύνδεσης με την οργανική ύλη και στη διαλυτή φάση.

\* Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του κοινοτικού προγράμματος Metro-Med MAST-III-CT960049.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] KINGSTON, H.M., BARNES, I.L., BRADY, T.J., RAINS, T.C. AND CHAMP, M.A., 1978. Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal.Chem.*, 50 (14), 2065.
- [2] MILLS, G.L., MCFADDEN, E. AND QUINN, J.G., 1987. Chromatographic studies of dissolved organic matter and copper organic complexes isolated from estuarine waters. *Mar. Chem.*, 2, 313-323.
- [3] VERARDO, D.J., P.N. FROELICH, A. MCINTYRE, 1990. - Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 Analyzer. *Deep-Sea Res.* Vol. 37,1, pp. 157-165.
- [4] ELBAZ-POULICHET, F., MARTIN J.M., HUANG, W.W. AND ZHU, J.X., 1987. Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean. *Mar. Chem.*, 22, 125.
- [5] KARAGEORGIS, A. AND ANAGNOSTOU CH., 1998. Seasonal variation of suspended particulate matter concentration in the NW Aegean Sea-Greece. In: Metro-Med Project/ EU-MAST-III, Second Annual Scientific Report, 153-166.
- [6] COLLIER, R. AND EDMOND, J., 1984. The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Prog. Oceanog.*, 13: 113-199.