

# Μέταλλα στα θαλάσσια ιζήματα. Πηγές, προέλευση, διασπορά, και τύχη των μετάλλων. Εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης

Σαχινίδης Συμεών

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μέσα από την γεωλογική και βιολογική εξέλιξη εκατομμυρίων χρόνων στη γη τα μέταλλα αποτελούν σημαντικά στοιχεία της υδρόσφαιρας και ως ιχνοστοιχεία είναι σημαντικά συστατικά των θαλασσίων οικοσυστημάτων

Τα εισερχόμενα στο θαλάσσιο περιβάλλον μέταλλα, ανεξαρτήτως της μορφής τους και της πηγής εισόδου, καταλήγουν στα ιζήματα του πυθμένα μετά από μια σύντομη ή μακρά παραμονή στην υδάτινη στήλη

Στην παρούσα εργασία περιγράφονται τα μέταλλα σαν στοιχεία χημικά, ο όρος του ιζήματος. Αναλύονται οι πηγές, η συμπεριφορά και η τύχη των μετάλλων στο νερό. Τέλος, γίνεται εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης με δύο παραδείγματα. Το ένα για τους ποταμούς Rhine και Elbe (Γερμανία) και το άλλο στη θαλάσσια περιοχή του Παγασητικού Κόλπου.

Η μελέτη της παρουσίας των μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα αναδεικνύεται σε ένα αξιόπιστο μέσο για την κατανόηση των διεργασιών που αναπτύσσονται στην υδάτινη στήλη. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα αποτελούν ένα αξιόπιστο μέσο για την εκτίμηση ή τον καθορισμό της ανθρωπογενούς εισόδου τους στο θαλάσσιο περιβάλλον.

## ΚΥΡΙΩΣ ΘΕΜΑ

Μερικά μέταλλα, όπως τα Na, K, Mg, Ca και Fe, απαντούν στους ιστούς του ανθρώπου και είναι απαραίτητα για τη φυσιολογική ανάπτυξη και λειτουργία του οργανισμού του. Όταν τα πιο πάνω μέταλλα εξαντληθούν ή απομακρυνθούν από τον οργανισμό, τότε δημιουργούνται βιολογικές ανωμαλίες. Με την ανάπτυξη και φυσιολογική λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού συνδέονται επίσης τα βαρέα μέταλλα Mo, Mn, Cu, Co και Zn. Όταν όμως οι συγκεντρώσεις τους είναι υψηλές, τότε γίνονται τοξικά. Ορισμένα βαρέα μέταλλα όπως τα Cd, Pb και Hg είναι πολύ τοξικά, ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, δοθέντος ότι δεν είναι απαραίτητα για τον οργανισμό, ενώ συσσωρεύονται στους ιστούς, όταν ο άνθρωπος εκτίθεται σε αυτά για μεγάλες χρονικές περιόδους. Ο άνθρωπος καταναλίσκει μέταλλα μέσω της τροφής του και του πόσιμου νερού.

Ένας όρος, που χρησιμοποιείται στην βιβλιογραφία διακρίνοντας μία κατηγορία μετάλλων και περιγράφοντας περισσότερο την τοξικότητά τους είναι ο όρος “βαρέα μέταλλα” και βασίζεται κυρίως (1) στα μέταλλα με ειδικό βάρος πάνω από 4 ή 5, (2) στη θέση τους στον περιοδικό πίνακα, όπως π.χ. μέταλλα με ατομικούς αριθμούς 22-34 και 40-52 και (3) στις βιοχημικές δράσεις τους σε οργανισμούς (MURPHY, 1981). Αν και ο όρος βαρέα μέταλλα έχει καθιερωθεί διεθνώς, συγγραφείς όπως οι NIEBOER & RICHARDSON (1980) έχουν προτείνει την αντικατάστασή του με την διάκριση των μετάλλων σε κατηγορίες ανάλογα με την χημική και βιολογική δράση των ιόντων τους.

Τα ιζήματα είναι συνήθως μίγματα διαφόρων συστατικών, συμπεριλαμβανομένων διαφόρων μεταλλικών στοιχείων και οργανικού υλικού. Ο όρος ιζήμα περιγράφει τόσο τον έναν και μοναδικό κόκκο που καθιζάνει στην υδάτινη στήλη, όσο και την

απόθεση που σχηματίζεται από τη συσσώρευση πολλών κόκκων και η οποία συμπεριφέρεται ως μια ενιαία μάζα. Τα ιζήματα με βάση την πηγή προέλευσης τους διακρίνονται σε λιθογενή, βιογενή, υδρογενή και κοσμογενή. Μέταλλα όπως το Al, ο Fe και το Mn χαρακτηρίζουν το γεωλογικό υπόστρωμα θαλάσσιων περιοχών, ενώ τα λεγόμενα ζωτικά μέταλλα, όπως ο Cu, ο Zn, το Mg και άλλα απαντώνται σε ελάχιστες συγκεντρώσεις στο μεταβολικό κύκλο των θαλάσσιων οργανισμών. Από την άλλη πλευρά μέταλλα, όπως ο Hg, το Cd και ο Pb οφείλουν την ύπαρξή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον κυρίως στην βιομηχανική και αστική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών, αν και μπορούν να συνυπάρχουν με άλλα μέταλλα στο γεωλογικό υπόστρωμα ορισμένων περιοχών. Τα μέταλλα μπορεί να βρίσκονται σε σχετικά αδρανείς μορφές συμμετέχοντας στην κρυσταλλική δομή των γεωλογικών υποστρωμάτων, παίρνουν όμως μέρος και στους γεωχημικούς και βιολογικούς κύκλους στα θαλάσσια συστήματα. Ο τρόπος κατανομής και η συμπεριφορά των μετάλλων καθορίζεται από διάφορους αβιοτικούς και βιοτικούς παράγοντες αλλά και από τις ίδιες τις χημικές τους ιδιότητες. Όπως αναφέρεται από τους WHITFIELD & TURNER (1987) τα μέταλλα μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες ως προς την συμπεριφορά τους στο θαλάσσιο περιβάλλον. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν μέταλλα (π.χ. Li) που συμπεριφέρονται πρακτικά όπως τα κύρια συστατικά του θαλασσινού νερού. Βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις κυρίως επειδή δεν εμπεριέχονται σε υψηλά ποσοστά σε υλικά εμπλουτισμού, όπως πετρώματα.

Η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από μέταλλα (π.χ. Cd) που δείχνουν μια θετική συσχέτιση με θρεπτικά ιόντα (φωσφορικά, νιτρικά και πυριτικά) όσον αφορά την κατανομή τους. Η συσχέτιση αυτή αντανακλά και την εμπλοκή τους στην ροή σωματιδιακού υλικού βιογενούς προέλευσης.

Η τρίτη κατηγορία μετάλλων περιλαμβάνει τα στοιχεία (π.χ. Al) που δεν εμφανίζουν συντηρητική συμπεριφορά και έχουν μικρό χρόνο παραμονής στον ωκεανό με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους να μειώνονται σημαντικά όσο αυξάνεται η απόσταση από την πηγή. Ο μικρός χρόνος παραμονής στο νερό αντανακλά και την ταχύτερη προσρόφησή τους σε σωματιδιακό υλικό μέσω οξειδωτικών ή υδρολυτικών διεργασιών. Τα μέταλλα εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον με διάφορους τρόπους, είτε φυσικούς είτε ανθρωπογενείς. Σύμφωνα με τον BRYAN (1976) οι φυσικές εισροές στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες:

- από παράκτιες πηγές, όπως τα ποτάμια και φυσική διάβρωση εξ' αιτίας της κυματικής δράσης,
- απελευθέρωση από την βαθειά θάλασσα και
- μεταφορά μέσω της ατμόσφαιρας.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες αποτελούν μια σημαντική πηγή εισόδου μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι κυριότερες πηγές εισόδου όπως αναφέρει και ο WITTMANN (1979) περιλαμβάνουν:

1. Διεργασίες εξόρυξης μεταλλευμάτων, απ' όπου προέρχονται σημαντικές ποσότητες μετάλλων όπως Fe, Mn, Zn, Cu και Ni.
2. Αστικά απόβλητα μέσω των οποίων εμπλουτίζεται το θαλάσσιο περιβάλλον σε μέταλλα όπως Cu, Pb, Zn, Ag και Cd.
3. Βιομηχανικά απόβλητα, που αποτελούν από τις κυριότερες πηγές εισόδου μετάλλων στο θαλάσσιο και κυρίως παράκτιο περιβάλλον.
4. Απορροές από αγροτικές καλλιέργειες. Μεγάλες ποσότητες πλούσιου σε μέταλλα εδάφους εισέρχονται στα υδάτινα συστήματα ως αποτέλεσμα διάβρωσης.

Τα μέταλλα που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον γίνονται στοιχεία του συστήματος και οι διαδικασίες κατανομής τους ελέγχονται από δυναμικές φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις και ισορροπίες. Η διαλυτότητά τους εξαρτάται από παράγοντες όπως το pH, ο τύπος και η συγκέντρωση των ενώσεων που μπορούν αντιδράσουν ή να συνδεθούν μαζί τους και οι συνθήκες οξειδοαναγωγής (LECKIE & JAMES, 1974). Επί πλέον οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της διαλελυμένης και της σωματιδιακής φάσης προσδιορίζουν και την μεταφορά των μετάλλων από το διάλυμα στα σωματίδια. Η διεργασία της ρόφησης, με όλα τα πιθανά είδη της (χημική - φυσική - ιοντοανταλλαγή), είναι υπεύθυνη για τη σύνδεση των μετάλλων με τρεις τύπους σωματιδίων, τα οποία κατά τη διάρκεια του "ταξιδιού" τους προς τον πυθμένα ροφούν και παρασύρουν τα μέταλλα.

Οι τρεις τύποι σωματιδίων είναι:

- τα αργιλικά ορυκτά,
- η οργανική ύλη και
- (iii) τα οξείδια Fe/Mn

Τα μέταλλα εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον ως σωματίδια - στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών - ή με διαλυμένη μορφή. Οι διεργασίες της κατακρήμνισης και της ρόφησης επιφέρουν την απομάκρυνση των διαλυμένων μετάλλων από την υδάτινη στήλη και τη δέσμευση τους στα ιζήματα του πυθμένα.

Υπάρχουν τέσσερις βασικές συνδέσεις που προκύπτουν σαν συνδυασμός όλων αυτών που ελέγχθηκε πριν.

- ενσωματωμένα στην κρυσταλλική δομή των ορυκτών,
- συνδεδεμένα ως αποτέλεσμα της ρόφησης,
- με συγκατακρήμνιση με τα οξείδια Fe και Mn, και
- συνδεδεμένα με την οργανική ύλη..

Οι εισερχόμενοι στο θαλάσσιο περιβάλλον ανόργανοι κόκκοι προέρχονται κατά κύριο λόγο από τη φυσική και χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων της χέρσου. Συνεπώς οι κόκκοι αποτελούν στην πραγματικότητα μικρά θραύσματα των μητρικών πετρωμάτων και άρα διατηρούν την ίδια χημική σύσταση με αυτά. Η συγκέντρωση των μετάλλων που βρίσκονται στις θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος του ορυκτού/των που συγκροτούν ένα κόκκο ιζήματος, εξαρτάται απόλυτα από τη χημική σύσταση των μητρικών πετρωμάτων. Τα μέταλλα Cu, Zn, Pb πχ παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις στα μαγματικής προέλευσης ορυκτά έναντι αυτών που παρουσιάζουν στα πλαγιόκλαστα και στους αλκαλικούς αστρίους. Ένα άλλο παράδειγμα τα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων σε θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος τους. Μέταλλα όπως το Cr, V, Cu, Pb και σε μικρότερο βαθμό του Co και το Νί, εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον λόγω της παρουσίας τους στο κρυσταλλικό πλέγμα των αργιλικών ορυκτών. Η τάση προς ένωση των μετάλλων με την οργανική ύλη και τα προϊόντα της αποσύνθεσης της είναι μεγάλου ενδιαφέροντος για τη βιογεωχημική συμπεριφορά των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ο Singer (1977) μελετώντας την επίδραση της διαλυμένης οργανικής ύλης στα μέταλλα της υδάτινης στήλης, διαπίστωσε ότι αυτή είναι ικανή:

(α) να συνδεθεί με μέταλλα και να αυξήσει τη διαλυτότητα τους,

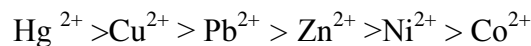
(β) να εναλλάσσει τη σχέση μεταξύ οξειδωτικής και αναγωγικής μορφής των μετάλλων,

- (γ) να μεταβάλει την τοξικότητα των μετάλλων και συνεπώς την επίδραση τους στους οργανισμούς.
- (δ) να επιδρά στο βαθμό με τον οποίο λαμβάνει χώρα η ρόφηση των μετάλλων στο αιωρούμενο υλικό, και
- (ε) να επιδρά στη σταθερότητα των κolloειδών που περιέχουν μέταλλα.

Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και της διαλελυμένης, κolloειδούς ή σωματιδιακής οργανικής ύλης, κυμαίνονται από:

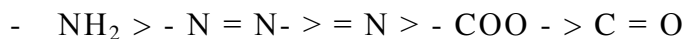
- (i) πολύ ασθενείς και οφείλονται σε φυσική ρόφηση έως
- (ii) πολύ ισχυρές ώστε είναι δύσκολο να διακριθούν από τους χημικούς δεσμούς που αναπτύσσονται στα χηλικά σύμπλοκα μετάλλων. Αποτέλεσμα αυτών των συνδέσεων είναι ο σχηματισμός οργανομεταλλικών μορφών.

Ο *Rashid* (1974) διαπίστωσε ότι ο Cu συνδέεται με την οργανική ύλη, σε υψηλότερο βαθμό έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Συγκεκριμένα, ο Cu ροφάται από την οργανική ύλη σε ένα ποσοστό 53%, ακολουθούμενος από το Zn σε ποσοστό 21%, το Ni σε ποσοστό 14%, το Co σε ποσοστό 8% και τέλος το Mn με 4%. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, ο *Jonasson* (1977) πρότεινε μια σειρά κατά αύξουσα ισχύ του δεσμού σύνδεσης των μετάλλων με την οργανική ύλη. Η σειρά είναι:

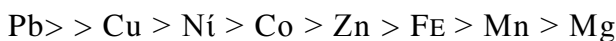


Η διεργασία της ρόφησης των μετάλλων από την οργανική ύλη είναι μια διεργασία ελεγχόμενη από τη τιμή του PH. Οι *Hildebrand and Blum* (1974) διαπίστωσαν ότι ο Pb ροφάται στην οργανική ύλη σε μεγαλύτερες ποσότητες όταν οι τιμές του PH είναι υψηλές, ενώ ροφάται σε μικρές ποσότητες σε χαμηλές τιμές PH.

Τα μέταλλα είναι δυνατόν να συνδεθούν με ορισμένο αριθμό ανιόντων ή ουδέτερων μορίων που καλούνται υποκατάστατες και να σχηματίσουν συμπλοκές ενώσεις. Όταν οι υποκατάστατες συνδέονται με το κεντρικό μεταλλικό ιόν με άνω της μίας θέσης σύνταξης (πολυδοντικοί υποκατάστατες) και σχηματίζουν δακτύλιο, τότε προκύπτει **χηλικό σύμπλοκο**. Οι οργανικές ενώσεις ως υποκατάστατες διατάσσονται σε σειρά, σύμφωνα με την ικανότητα τους για σύνδεση με μέταλλα, ως εξής:



Τα μέταλλα διατάσσονται σε σειρά, σύμφωνα με την ικανότητα τους να σχηματίζουν χηλικά συμπλοκα, ως εξής:



Ο σχηματισμός χηλικών συμπλοκών είναι μια σημαντική διεργασία σύνδεσης των μετάλλων με την οργανική ύλη. Έχει διαπιστωθεί ότι το μεγαλύτερο ποσοστό (75%) ενός μετάλλου που συνδέεται με χουμικά οξέα οφείλεται σε συμπλοκοποίηση και το υπόλοιπο 25% στη διεργασία της ρόφησης. Η ρόφηση των μετάλλων στα αργιλικά ορυκτά ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από το PH του υδατικού διαλύματος, ενώ τα διάφορα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν διαφορετικές ροφητικές ικανότητες. Επιπλέον, τα μέταλλα είναι δυνατόν να παρουσιάζουν ανταγωνιστική δράση κατά τη ρόφηση τους από τα αργιλικά ορυκτά. Παρόμοια, οι παράγοντες που ελέγχουν σε σημαντικό βαθμό τη ρόφηση μετάλλων σε υδροξείδια Fe-Mn, είναι: (i) το PH, (ii) η συγκέντρωση των ροφητών, (iii) η συγκέντρωση των μετάλλων και (iv) ο ανταγωνισμός μεταξύ ροφούμενων μετάλλων. (Παπαθεοδώρου Γ., Φερεντίνος Γ., 2004)

Οι μηχανισμοί της συμπλοκοποίησης και της υδρόλυσης συγκαταλέγονται μεταξύ των κυριότερων που καθορίζουν την τύχη των μετάλλων στα θαλάσσια συστήματα (STUMM & MORGAN, 1970, LECKIE & JAMES, 1974).

Η ένταση των ανθρωπογενών επιδράσεων και τα εκάστοτε χαρακτηριστικά των θαλάσσιων οικοσυστημάτων μπορούν να μεταβάλλουν τους τρόπους κατανομής των μετάλλων και το βαθμό διαθεσιμότητάς τους στους οργανισμούς. Αυξημένη είσοδος μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι δυνατόν να αυξήσει την κινητικότητά τους στην στήλη του νερού ή το βαθμό καταβύθισής τους στα ιζήματα και συνεπώς να μεταβάλλει τον βαθμό τοξικότητάς τους στους οργανισμούς.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα συνήθως υπερβαίνουν κατά τρεις έως πέντε φορές εκείνες του υπερκείμενου νερού (BRYAN & LANGSTON, 1992). Κατά συνέπεια τα μέταλλα, που προέρχονται από ανθρωπογενείς επιδράσεις και παράκτιες πηγές ρύπανσης, μπορούν τις περισσότερες φορές να ανιχνευθούν ευκολότερα και αποτελεσματικότερα από την ανάλυση του ιζήματος, μέσω της οποίας είναι δυνατόν να διαπιστωθούν και οι εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων (FOERSTNER & WITTMANN, 1983). Οι τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα δεν καθορίζονται μόνο από τις εισόδους των μεταλλικών ενώσεων αλλά επηρεάζονται και από διεργασίες στην επιφάνεια των σωματιδίων καθώς και από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (LUOMA, 1990). Οι διαδικασίες που ελέγχουν τις σχέσεις των μετάλλων με τις επιφάνειες των σωματιδίων μπορεί να προκαλούν μεταβολές στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο σωματιδιακό υλικό. Σε οξειδωτικές συνθήκες τα μέταλλα ελέγχονται από διαδικασίες προσρόφησης και συμπλοκοποίησης (OAKLEY et al., 1981, LUOMA & DAVIS, 1983, DAVIES-COLLEY et al., 1984, TESSIER et al., 1985).

Σε συνθήκες περιβάλλοντος το πιο σημαντικό βιολογικά μέρος του ιζήματος είναι το επιφανειακό στρώμα, που επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες, και στο οποίο διαβιούν και τρέφονται πολλοί βενθικοί οργανισμοί, παρά το υποκείμενο ανοξικό στρώμα, όπου επικρατούν οι θειούχες ενώσεις (BRYAN, 1984).

Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις συγκεντρώσεις μετάλλων στα ιζήματα είναι η κατανομή του μεγέθους των κόκκων του ιζήματος. Η κοκκομετρική σύνθεση του ιζήματος και η επιφάνεια ανά μονάδα μάζας επηρεάζουν την πυκνότητα σύνδεσης των μετάλλων στα ιζήματα. Η επιφάνεια των κόκκων του ιζήματος αυξάνεται λογαριθμικά όσο μειώνεται το μέγεθος τους (MAYER & ROSSI, 1982). Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τα λεπτότερα κλάσματα ιζήματος και κυρίως αυτά κάτω των 63μm περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οξειδίων Fe και Mn καθώς και οργανικό υλικό με αποτέλεσμα τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων σε σχέση με το αδρότερο υπόστρωμα (>63μm) (WILLIAMS et al., 1978, ACKERMAN, 1980, MAYER & FINK, 1980, FOERSTNER & SALOMONS, 1980, WHEELER et al., 1980, LORING, 1982, ACKERMAN et al., 1983). Το λεπτόκοκκο οξειδωμένο υλικό του ιζήματος συνιστά την πιο σημαντική πηγή διαθεσιμότητας των μετάλλων μέσω των ιζημάτων (BRYAN & LANGSTON, 1992). Η εκτίμηση όμως των ανθρωπογενών επιδράσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσα από την μελέτη των ιζημάτων απαιτεί και τον προσδιορισμό των φυσικών συγκεντρώσεων των μετάλλων. Ο διαχωρισμός των ανθρωπογενών από τις φυσικές συγκεντρώσεις (background) αποτελεί μια σημαντική πρόκληση στις μελέτες θαλάσσιας ρύπανσης από βαρέα μέταλλα.

Η μελέτη της κατανομής των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα ιζήματα αποτελεί σημαντική προσέγγιση για την εκτίμηση του βαθμού επιβάρυνσης ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος. Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ποσοτικών σχέσεων των μετάλλων στα κλάσματα των ιζημάτων καθώς και η σχέση των συγκεντρώσεων με

τις χημικές μορφές, με τις οποίες απαντούν τα μέταλλα στα ιζήματα, έχει απασχολήσει αρκετούς ερευνητές και αποτελεί σημαντική προσέγγιση στην εκτίμηση του βαθμού βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων (TUREKIAN, 1977, BENJAMIN & LECKIE, 1981, OLSEN et al., 1982, LUOMA & DAVIS, 1983, SALOMONS & FOERSTNER, 1984). Οι υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο ίζημα, σαν αποτέλεσμα της προσρόφησής τους στο σωματιδιακό υλικό, αυξάνει την σημαντικότητα των ιζημάτων σαν άμεση πηγή απορρόφησης των μετάλλων από τους οργανισμούς (LUOMA, 1983, 1989, CAMPBELL et al., 1990). Ειδικότερα στις παράκτιες περιοχές, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ νερού και ιζήματος είναι εντονότερες, η μελέτη των ιζημάτων αποκτά μεγαλύτερη σημασία. Ενώ στον ανοικτό ωκεανό το μεγαλύτερο μέρος του κύκλου των βαρέων μετάλλων λαμβάνει χώρα στη στήλη του νερού, στα ρηχότερα παράκτια συστήματα το ίζημα παίζει πιο σημαντικό ρόλο στο κύκλο ροής των μετάλλων και του οργανικού υλικού (KLINKHAMMER, 1980). Εκτός όμως από τις ολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον κυρίως από βιολογικής άποψης παρουσιάζει η μελέτη των συγκεντρώσεων των μετάλλων, που συμμετέχουν σε χημικές ενώσεις και σύμπλοκα, που μεταβάλλουν και ως ένα βαθμό καθορίζουν το βαθμό διαθεσιμότητας τους. Π.χ. ο αλκυλιωμένος Pb είναι περισσότερο διαθέσιμος μέσω του νερού παρά από το ίζημα. Αυτό μπορεί να εξηγήσει και τις χαμηλές συγκεντρώσεις Pb σε βενθικούς οργανισμούς (RILEY & TOWNER, 1984, LANGSTON, 1986).

Ο βαθμός επιβάρυνσης μιας θαλάσσιας περιοχής παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά και κατανομή των μετάλλων στα ιζήματα. Οι PATCHINEELAM & FOERSTNER (1977) υποστηρίζουν, ότι σε λιγότερο επιβαρυνμένες παράκτιες περιοχές η κατανομή των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα επηρεάζεται κυρίως από την συμμετοχή των μετάλλων σε βιογενή σωματίδια και από την παρουσία οργανικού υλικού. Η ποσοτικοποίηση του βαθμού ρύπανσης των ιζημάτων του πυθμένα από βαρέα μέταλλα είναι δυνατόν να επιτευχθεί με σύγκριση των συγκεντρώσεων τους (C) στα ρυπασμένα θαλάσσια ιζήματα, έναντι των **φυσικών συγκεντρώσεων** τους (Cb) στα μη ρυπασμένα ιζήματα. Οι τελευταίες καλούνται συνήθως **συγκεντρώσεις υποβάθρου** (Cb). Οι συγκεντρώσεις υποβάθρου των διαφόρων βαρέων μετάλλων στα φυσικά θαλάσσια ιζήματα ελέγχονται από το χημισμό των μητρικών πετρωμάτων της χέρσου καθώς τα ιζήματα έχουν προέλθει από τη φυσική και χημική αποσάθρωση τους. Έτσι, οι συγκεντρώσεις υποβάθρου μπορεί να προέλθουν είτε από τη χημική ανάλυση των μητρικών πετρωμάτων είτε από τη χημική ανάλυση των φυσικών θαλασσιών ιζημάτων. (Παπαθεοδώρου Γ., Φερεντίνος Γ., 2004).

Ο προσδιορισμός της ρύπανσης των ιζημάτων από βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα αξιόπιστο μέσο για τον καθορισμό του επιπέδου επιβάρυνσης τον θαλάσσιου περιβάλλοντος από αυτά. Ο προσδιορισμός του βαθμού ρύπανσης των ιζημάτων είναι δυνατόν να επιτευχθεί με σύγκριση των συγκεντρώσεων τους στα ρυπασμένα θαλάσσια ιζήματα έναντι των φυσικών συγκεντρώσεων (καλούνται συγκεντρωθείς υποβάθρου) σε μη ρυπασμένα ιζήματα. Ένας πιο ακριβής τρόπος προσδιορισμού της ρύπανσης είναι η Φασματική Χημική Ανάλυση, με την οποία επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων στις διάφορες χημικές φάσεις του ιζήματος. Το ανθρωπογενές ποσοστό (ρύπανση) των βαρέων μετάλλων είναι συνδεδεμένο με το ίζημα με τη διεργασία της ρόφησης ή/και της κατακρήμνισης και συνεπώς ο προσδιορισμός αυτού του ποσοστού οδηγεί στην εύρεση του βαθμού ρύπανσης.

Οι δείκτες ρύπανσης είναι απλές μαθηματικές σχέσεις που βασίζονται στο λόγο συγκέντρωσης μετάλλου προς συγκέντρωση υποβάθρου του (C/Cb), με σκοπό την ποσοτικοποίηση της επιβάρυνσης των θαλασσιών ιζημάτων από βαρέα μέταλλα.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα δεικτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1

**Πίνακας 1.** Δείκτες ρύπανσης θαλασσιών ιζημάτων από βαρέα μέταλλα

Igeo	Δείκτης γεωσυσσώρευσης	Muller, 1979
P.L.I	Δείκτης φορτίου ρύπανσης	Tomlinson et al 1980
S.E.F	Δείκτης εμπλουτισμού	Kemp et al 1976
M.I	Δείκτης μικρορύπανσης	Grimanis et al 1977
M.P.I	Δείκτης ρύπανσης μετάλλου	Satmadjis & Voutsinou, 1985

Οι παραπάνω δείκτες είναι δυνατόν να διακριθούν, σύμφωνα με τον τρόπο που υπολογίζουν την επιβάρυνση, σε:

- (i) δείκτες επιφανειακών (Igeo ,P.L.I ,M.I,M.P.I) ή υποεπιφανειακών ιζημάτων (S.E.F), ανάλογα αν απαιτούν ή όχι τη χημική ανάλυση των υποεπιφανειακών ιζημάτων .
- (ii) δείκτες με (M.P.I.) ή χωρίς (P.L.I, M.I, S.E.F) εκτίμηση της λιθολογικής σύστασης των ιζημάτων,
- (iii) δείκτες θέσης (Igeo ,M.I ,M.P.I , S.E.F ) ή περιβάλλοντος (P.L.I), ανάλογα αν υπολογίζει την επιβάρυνση σε μια θέση δειγματοληψίας ή συνολικά σε όλη τη θαλάσσια περιοχή,
- (iv) δείκτες μετάλλου (Igeo , M.P.I ,S.E.F) ή ομάδας μετάλλων (P.L.I, M.I) ανάλογα αν υπολογίζει την επιβάρυνση για κάθε μέταλλο χωριστά ή για ομάδες μετάλλων.

#### **Δείκτης Γεωσυσσώρευσης (IGEO)**

Ο δείκτης γεωσυσσώρευσης δίνεται από τον τύπο:  $I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n}$

Όπου  $C_n$  : είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στο λεπτόκοκκο κλάσμα (<2 $\mu$ m) των ιζημάτων.

$B_n$ : είναι η συγκέντρωση του ίδιου μετάλλου στους τυπικούς σχιστολίθους ή σε μη ρυπασμένο ίζημα.

1,5: σταθερός όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για ελαχιστοποίηση των επιδράσεων από τη κοκκομετρική σύσταση του ιζήματος.

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

### **Δείκτης φορτίου ρύπανσης (PLI)**

Οι Tomlinson et al. (1980) πρότειναν ένα δείκτη ρύπανσης (P.L.I), για τον καθορισμό του επιπέδου ρύπανσης από βαρέα μέταλλα κυρίως σε ιζήματα ποταμo-κόλπου. Ο υπολογισμός του δείκτη ακολουθεί τα παρακάτω τέσσερα στάδια:

**Στάδιο 1:** Υπολογισμός του παράγοντα ρύπανσης (CF) για κάθε μέταλλο και σε κάθε θέση δειγματοληψίας, όπου:

$$CF = CM / CM_b$$

όπου: CM: συγκέντρωση μετάλλου στα υπό μελέτη ιζήματα

CM<sub>b</sub>: συγκέντρωση υποβάθρου του αντίστοιχου μετάλλου .

**Στάδιο 2:** Υπολογισμός της συνολικής επιβάρυνσης για όλα τα βαρέα μέταλλα που έχουν αναλυθεί για κάθε θέση δειγματοληψίας.

$$PLI\text{-θέσης δειγματοληψίας} = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_k)^{1/k}$$

όπου: CF<sub>k</sub>: ο παράγων ρύπανσης του κ-οστού μετάλλου στη συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας.

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

**Στάδιο 3:** Οι θέσεις δειγματοληψίας που παρουσιάζουν παρόμοιο PLI-θέσης, ομαδοποιούνται σε ζώνες και υπολογίζεται ο δείκτης φορτίου ρύπανσης (P.L.I) για κάθε ζώνη.

$$PLI\text{-ζώνης} = (PLI_1 \times PLI_2 \times PLI_3 \times \dots \times PLI_m)^{1/m}$$

όπου PLI<sub>m</sub>: ο παράγων ρύπανσης της m-οστής θέσης δειγματοληψίας

m: ο αριθμός των θέσεων δειγματοληψίας που συγκροτούν τη συγκεκριμένη ζώνη.

**Στάδιο 4:** Υπολογισμός του γενικού δείκτη φορτίου ρύπανσης για το υπό μελέτη περιβάλλον (π.χ. θαλάσσιος κόλπος, εστούαρα, λίμνη κ.ά.) σύμφωνα με τους επιμέρους δείκτες των ζωνών.

$$PLI\text{-περιβάλλοντος} = (PLI_1 \times PLI_2 \times PLI_3 \times \dots \times PLI_n)^{1/n}$$

όπου: PLI<sub>n</sub>: ο παράγων ρύπανσης της n-οστής ζώνης

n: ο αριθμός των ζωνών που συγκροτούν το συγκεκριμένο περιβάλλον.

Στο πίνακα 2 παρουσιάζεται βαθμός ρύπανσης ιζημάτων σύμφωνα με την Igeo-τάξη

**Πίνακας 2 .Βαθμός ρύπανσης ιζημάτων σύμφωνα με την Igeo-τάξη**



IGEO	IGEO - τάξη	Cn/Bn	Βαθμός επιβάρυνσης
>5	6	96	Ρυπασμένη περιοχή
4-5	5	48	έντονα επιβαρυσμένη έως ρυπασμένη
3-4	4	24	έντονα επιβαρυσμένη
2-3	3	12	ελαφρά έως έντονα επιβαρυσμένη
1-2	2	6	ελαφρά επιβαρυσμένη
0-1	1	3	μη επιβαρυσμένη έως ελαφρά
<0	0	1,5	μη επιβαρυσμένη περιοχή

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι μέγιστες τιμές Igeo-τάξεων για βαρέα μέταλλα που αναλύθηκαν σε ιζήματα των ποταμών Rhine και Elbe (Γερμανία) (Muller, 1979, 1980). Ο υπολογισμός των δεικτών επέτρεψε τη σύγκριση της επιβάρυνσης των ιζημάτων από βαρέα μέταλλα, των δύο ποταμών. Ο ποταμός Elbe παρουσιάζεται πιο επιβαρυσμένος στα μέταλλα Hg, Zn και Pb συγκριτικά με τον Rhine, ενώ διαπιστώνεται μια σημαντική μεταβολή της επιβάρυνσης συγκεκριμένων μετάλλων (Cd,Hg,Zn,Pb,Cu) κατά μήκος των ποταμών.

Πίνακας 3 . Βαθμός επιβάρυνσης των ιζημάτων των ποταμών Rhine και Elbe με βάση τη μέγιστη Igeo-τάξη για κάθε μέταλλο (Muller 1979, 1980)

IGEO	IGEO-τάξη	Άνω-Rhine	Κάτω-Rhine	Elbe	Elbe
>5	6		Cd	Cd, Hg	
4-5	5			Zn,Pb	
3-4	4		Pb ,Zn	Cu	Cd
2-3	3	Cd,Pb	Hg		Hg,Zn,Pb
1-2	2	Zn,Hg	Cu	Cr	
0-1	1	Cu			Cu,Cr
<0	0	Cr			

Στο δεύτερο παράδειγμα που ακολουθεί δίνονται οι ολικές συγκεντρώσεις των Mn, Cu,Pb ,Zn, Zn, Cr και Ni για 17 επιφανειακά ιζήματα του πυθμένα του Παγασητικού κόλπου.

Στον πίνακα 4 φαίνονται οι τιμές IGEO για κάθε μέταλλο και κάθε θέση δειγματοληψία ενώ στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται ο βαθμετρικός χάρτης της περιοχής μελέτης και οι σταθμοί δειγματοληψίας επιφανειακών ιζημάτων.

Πίνακας 4. Συνοπτικά αποτελέσματα γεωχημικών αναλύσεων επιφανειακών ιζημάτων (n=17).

Sample	Mn	I <sub>geo</sub>	Cu	I <sub>geo</sub>	Pb	I <sub>geo</sub>	Zn	I <sub>geo</sub>	Cr	I <sub>geo</sub>	Ni	I <sub>geo</sub>
P1	822	-0.63	117	0.79	109	1.86	218	0.61	383	1.50	114	0.16
P2	916	-0.48	115	0.77	94	1.65	221	0.63	346	1.36	113	0.15
P3	969	-0.40	105	0.64	112	1.90	226	0.67	526	1.96	170	0.74
P4	1016	-0.33	70	0.05	81	1.43	182	0.35	414	1.62	143	0.49
P5	1527	0.26	68	0.01	45	0.58	161	0.18	418	1.63	172	0.75
P6	1291	0.02	109	0.69	62	1.05	180	0.34	507	1.91	173	0.76
P7	1066	-0.26	75	0.15	61	1.02	170	0.25	393	1.54	163	0.68
P8	883	-0.53	57	-0.24	31	0.05	165	0.21	394	1.55	189	0.89
P9	2162	0.76	51	-0.40	57	0.93	160	0.17	376	1.48	184	0.85
P10	2514	0.98	52	-0.38	27	-0.15	151	0.08	373	1.47	180	0.82
P11	2041	0.68	54	-0.32	47	0.65	151	0.08	402	1.57	185	0.86
P12	1933	0.60	65	-0.05	49	0.71	165	0.21	430	1.67	187	0.87
P13	1208	-0.08	62	-0.12	66	1.14	166	0.22	389	1.53	174	0.77
P14	2077	0.70	55	-0.30	47	0.65	154	0.11	389	1.53	187	0.87
P15	1445	0.18	55	-0.30	41	0.45	153	0.10	379	1.49	193	0.92
P16	1309	0.04	59	-0.19	50	0.74	149	0.06	334	1.31	190	0.90
P17	2072	0.70	49	-0.46	48	0.68	147	0.04	364	1.43	233	1.19



Εικόνα 1. Βαθυμετρικός χάρτης της περιοχής μελέτης και οι σταθμοί δειγματοληψίας επιφανειακών ιζημάτων

Ανάλυση του πίνακα 4 και **συμπεράσματα.**

Η μελέτη πιθανής επιβάρυνσης των ιζημάτων σε μέταλλα έγινε με τη χρήση του “δείκτη γεωσυσσώρευσης” Igeo, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 2, μαζί με τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο αργιλικό κλάσμα.

Παρατηρούμε ότι για όλα τα στοιχεία, σε ορισμένα τουλάχιστον δείγματα, ο δείκτης ξεπερνάει πάντα την τάξη 0 (μη επιβαρυσμένη περιοχή) και φτάνει μέχρι την τάξη 2 (ελαφρά επιβαρυσμένη περιοχή). Για τα μέταλλα Cu, Pb και Zn φαίνεται μια κοινή συμπεριφορά, που ομαδοποιεί τα δείγματα με μεγαλύτερες τιμές Igeo στην περιοχή του λιμανιού

του Βόλου (δείγματα P1, P2, P3) και υποδηλώνει την ελαφρά επιβάρυνση της περιοχής από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Σε όλη την περιοχή μελέτης εμφανίζονται σχετικά μεγάλες τιμές Igeo, που παραπέμπουν μάλλον σε υψηλό γεωχημικό υπόβαθρο, παρά σε ανθρωπογενή επέμβαση. Αυτό φαίνεται πιά έντονα στην περίπτωση του Cr, το οποίο παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές του δείκτη (πλησιάζει την τάξη 3, ελαφρά έως έντονα επιβαρυνμένη περιοχή) σε όλο τον Παγασητικό κόλπο. Η άποψη αυτή υποστηρίζεται από τη λιθολογία της υδρογραφικής λεκάνης του κόλπου, που περιλαμβάνει ως επί το πλείστον μεταμορφωμένα πετρώματα (σχιστόλιθους, μάρμαρα, φυλλίτες, γνεύσιους), καθώς επίσης και εμφανίσεις περιδοτιτών (υπερβασικά πετρώματα). Τα πετρώματα αυτά είναι πλούσια σε μέταλλα και η διάβρωσή τους φαίνεται ότι έχει επηρεάσει τη σύσταση των ιζημάτων του Παγασητικού κόλπου. Με τους περιδοτίτες είναι πιθανό ότι σχετίζονται και οι σχετικά υψηλές τιμές Igeo για το Ni, που παρατηρούνται στο κεντρικό και νότιο τμήμα του κόλπου. (Αναγνώστου X., Καραγεώργης A., 1997)

### **Βιβλιογραφία**

Αναγνώστου X., Καραγεώργης A., 1997. Πρακτικά 5ου Πανελλήνιου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας & Αλιείας, Αθήνα.

Παπαθεοδώρου Γ., Φερεντίνος Γ., 2004. Διάθεση αποβλήτων και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον Τόμος Β. Εκδότης ΕΑΠ, Πάτρα. Σελ.270-293

Benjamin M.M. and Leckie J.O., Multiple –site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxhydroxide. Colloid Interface Science, 79: 209-211, 1981

Bourg A.C.M. and Firby R.H., Adsorption isotherms for the uptake of Zn by clay minerals in a freshwater medium. Proc. Int. Conf. Transp. Persist. Chem. Aquatic Ecosyst., Canada, II-1-18, 1974

BRYAN, G.W., LANGSTON, W.J., (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to U.K. estuaries: a review. Environ. Pollut., 76, pp.89-131.

Franklin M.L. and Morse J.W., The interaction of copper with the surface of calcite. Ocean Sci. Eng. 7:147-174, 1979

Hildebrand E.E. and Blum W.E., Lead fixation by iron oxides. Naturwissenschaften 61, 169, 174

Karagiorgis A.P., Siylas A.I. and Anagnostou C.L., Use of surface sediments in Pagassitikos Gulf, Greece, to detect anthropogenic influence. Geomar Lett. 21, 200-211, 2002.

Kemp A.L.W., Thomas R.L., Dell C.I., Jaquet J.M., Cultural impact on the geochemistry of sediments of Lake Erie. J Fish Res. Board Can. 33:440-462

KLINKHAMMER, G. (1980). Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific. 2. Pore water metal results. Earth Planet Sci. Lett. 49, pp.81-101.

LANGSTON, W.J. (1986). Metals in sediments and benthic organisms in the Mersey Estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 23, pp.239-261.

LECKIE, J.O., JAMES, R.O. (1974). Control mechanisms for trace metals in natural waters. In: A.J. Rubin (ed.) Aqueous-Environmental chemistry of metals. Ann. Arbor Science, pp.1-35.

LUOMA, S.N., DAVIS, J.A., (1983). Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. Mar. Chem., 12, pp. 159-164.

MAYER, L.M., ROSSI, P.M. (1982). Specific surface areas in coastal sediments: relationships with other textural factors. Mar. Geol., 45, pp.241-245.

MURPHY, Jr. C.B. (1981). Bioaccumulation and toxicity of heavy metals and related trace elements. J. Water Pollut. Control Fed., 53, pp.993-1002.

Muller G., Schwermetalle in den sedimenten des Elbe bei Stade. Naturwiss 67:560,1980

Muller G., Schwermetalle in den sedimenten des Rheins –Veränderungenseit 1971.Umschau 79:778-783,1973

NIEBOER, E., RICHARDSON, D.H.S. (1980). The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. Environ. Pollut. Ser., 1, pp.3-10.

PATCHINEELAM, S.R., FOERSTNER, U., (1977). Bindungsformen von Schwermetallen in marinen Sedimenten. Untersuchungen an einem Sedimentkern aus der Deutschen Bucht. Senckenbergiana marit., 9, pp.75- 104.

Rashid M.A., Buckley D.E., and Robertson K.R., Interaction of a marine humic acid with clay minerals and a natural sediment.Geoderma 8,pp.11-27,1972.

RILEY, J.P., TOWNER, J.V. (1984). The distribution of alkyl lead species in the Mersey estuary. Mar. Pollut. Bull., 15, pp.153-158.

Satsmadjis J. and Voutsinou –Taliadouri F., An index of metal pollution in marine sediments.Oceanologia Acta vol.8,No 3,pp.277-284 ,1978 ,1985.

Singer P.C., Influence of dissolved organics on the distribution ,transport and fate of heavy metals in aquatic systems.In:Suffer IH (ed)Fate of pollutants in the air and water environment.Wiley,N.Y.I:155-182 ,1977.

STUMM, W., MORGAN, J.J. (1970). Aquatic chemistry. John Wiley & Sons., 583pp.

SWARTZ, R.C., COLE, F.A., SCHULTS, D.W., DEBEN, W.A. (1986). Ecological changes in the southern California Bight near a large sewage outfall:benthic conditions in 1980 and 1983. Mar. Ecol. Prog. Ser., 31, pp.1-13.

Tomlinson D.L., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W.,Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and the formation of a pollution index.Helgol Meeresunters 33: 566-575,1980. Muller G., Schwermetalle in den sedimenten des Elbe bei Stade. Naturwiss 67:560,1980

TUREKIAN, K.K., COCHRAN, J.K., BENNINGER, L.K., ALLER, R.C. (1980). The sources and sinks of nuclides in Long Island Sound. In: B. Saltzman (ed.), Estuarine Physics and Chemistry Academic Press.

TESSIER, A., RAPIN, R., CARINGAN, R. (1985). Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, pp.183-187.

THEEDE, H. (1980). Physiological responses of estuarine animals to cadmium pollution. *Helgolaend. Meeresunters.*, 33, pp.26-35.

WHITFIELD, M., TURNER, D.R. (1987). The role of particles in regulating the composition of seawater. In: W. Stumm (eds), *Aquatic Surface Chemistry*. John Wiley & Sons, 457 pp..

WITTMANN, G.T.W. (1979). Toxic metals. In: U. Foerstner & G.T.W. Wittmann (eds), *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Verlag, Berlin, pp. 3-45.