

Investigation of Carbonate System Variations with Depth In Seawater off the Coast of Latakia

Hussam Eddin Laika*

Hazem Krawi**

Hanaa Raslan***

(Received 4 / 1 / 2024. Accepted 25 / 3 / 2024)

□ ABSTRACT □

In this study, we review the seasonal changes of the CO₂ system and the variations in pH values with changing depths in the marine waters off the city of Latakia during the winter and summer seasons of 2022. Additionally, we determine the effect of hydrological factors (temperature and salinity) on this.

In the summer season, temperature variations ranged with depth between 26.92°C and 27.12°C. Alongside this, salinity values peaked at a depth of 5m with a value of 37.53‰ and decreased progressively with depth to reach 37.21‰ at 200m. The pH values varied with depth at different locations. They decreased with increasing depth. In the estuary region during the summer, the values ranged from 8.16 at the surface to 7.84 at a depth of 200m. This influenced the total alkalinity and total carbon values, which ranged between 2618.7-2725.5 μmol/kg for alkalinity and 2256.8-2453.7 μmol/kg for CT. In the winter season, temperature values decreased compared to summer, ranging from 18.92°C at the surface to 18.47°C at a depth of 200m. Correspondingly, salinity values decreased from 35.32‰ at 5m depth to 34.65‰ at 200m depth. The pH values showed variations, ranging between 7.83 and 7.56 with depth. Along with this, total alkalinity values fell within the range of 2420.3-2660.2 μmol/kg and the total carbon ranged between 2267.7-2420.5 μmol/kg.

As a result, climate change as a result of the increase in the proportion of CO₂ gas in the atmosphere has affected the increase in the temperature of the atmosphere, and the accompanying changes in the temperature of marine waters and changes in the values of the carbonate system and pH values, which will reflect negatively on biodiversity and threaten many living organisms, especially those that use Carbonate strays to build their shields in particular and the movement of sea currents in general.

This study is the first of its kind to investigate the changes in total alkalinity and total dissolved inorganic carbon in the water column of seawater in the Syrian coast.

Keywords: Carbon Dioxide (CO₂), Total Alkalinity (TA), Total Inorganic Carbon (TIC)

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Assistant Professor- Marine Chemistry Department – High Institute of Marine Research – Tishreen University – Lattakia – Syria.

* * Assistant Professor- Marine Chemistry Department – High Institute of Marine Research – Tishreen University – Lattakia – Syria.

*** PhD student- Marine Chemistry Department - High Institute of Marine Research – Tishreen University – Lattakia – Syria. Hanaaraslan@gmail.com

دراسة تغيرات نظام الكربونات مع تغير العمق في المياه البحرية المقابلة لمدينة اللاذقية

د. حسام الدين لايقة*

د. حازم كراوي**

هناء رسلان***

(تاريخ الإيداع 4 / 1 / 2024. قُبِلَ للنشر في 25 / 3 / 2024)

□ ملخص □

يركز هذا البحث على دراسة التغيرات الفصلية لكل من القلوية الكلية (A_T : Total Alkalinity) وإجمالي الكربون اللاعضوي المنحل (CT : Total Dissolved Inorganic Carbon) في المياه البحرية لمدينة اللاذقية بين فصلي صيف وشتاء 2022، ومدى تأثيرهم ببعض العوامل الهيدرولوجية للمياه (درجة حرارة وملوحة) وأثره كل ذلك في قيم pH في العمود المائي (5-200m) البحري، حيث تعد الدراسة الأولى التي يتم فيها أخذ عينات على هذا العمق. تراوحت قيم القلوية بين $2618.7-2725.5 \mu\text{mol/kg}$ وقيم الـ CT بين $2256.8-2453.7 \mu\text{mol/kg}$ وقيم الـ pH ($7.84-8.16$) صيفاً مترافقة مع تغيرات قيم الحرارة ($26.92-27.12^\circ\text{C}$) وملوحة ($37.21\%-37.53\%$)، أما في فصل الشتاء فقد انخفضت قيم درجات الحرارة بين 18.92°C على السطح وحتى الدرجة 18.47°C على عمق 200m، مترافقة مع تغيرت معها قيم الملوحة من (35.32%) على عمق 5m حتى قيمة (34.65%) على عمق 200m، مما أدى إلى انخفاض قيم القلوية بين $2560.7-2660.5 \mu\text{mol/kg}$ وارتفاع في قيم الـ CT بين $2365.8-2435.7 \mu\text{mol/kg}$. بالنتيجة، إن تغير المناخ نتيجة ازدياد نسبة غاز CO_2 في الغلاف الجوي أثر في زيادة درجة حرارة الغلاف الجوي، وما رافقه من تغيرات درجة حرارة المياه البحرية وتغيرات في قيم نظام الكربونات وقيم pH والذي سينعكس سلباً على التنوع الحيوي ويهدد الكثير من الكائنات الحية وخاصة التي تستخدم شاردة الكربونات لبناء دروعها بشكل خاص وحركة التيارات البحرية بشكل عام. يعد هذا البحث الأول من نوعه من حيث دراسة تغيرات القلوية الكلية و إجمالي الكربون اللاعضوي المنحل في العمود المائي للمياه البحرية في الشواطئ السورية. الكلمات المفتاحية: ثنائي أكسيد الكربون (CO_2)، القلوية الكلية (A_T)، الكربون اللاعضوي المنحل (CT).

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

* مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي لمبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

**مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي لمبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

*** طالبة دكتوراة - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي لمبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. Hanaaraslan@gmail.com

مقدمة:

يعد التلوث الجوي مصدر قلق عالمي بسبب تأثيره على النظم البيئية البرية والبحرية على حد سواء، حيث يمكن تقسيم مصادر تلوث الهواء الى مصادر طبيعية (حرائق الغابات، عمليات حرق النفايات والبراكين) ومن المصادر الصناعية الناتجة عن الانشطة البشرية المختلفة (التطور الصناعي وزيادة استخدام الوقود الأحفوري في عمليات التدفئة ووسائل النقل والانتشار الكبير للآلات التي تعمل بالوقود الأحفوري لإنتاج الطاقة في ارتفاع معدلات مستويات الغازات المختلفة (O_3 , CO , NO_x & SO_x) في الغلاف الجوي (IPCC, 2007; Hansen *et al.*, 2007; Choudhary And (Garg, 2013; Driscoll *et al.*, 2013; Azaroff *et al.*, 2020; Merhaby *et al.*, 2020). أدت عمليات احتراق الوقود وتحويل المناطق الخضراء الى مناطق سكنية إلى زيادة تركيزات غاز ثنائي أكسيد الكربون في الغلاف الجوي، وتتجاوز الزيادة السنوية لتراكيز CO_2 قيمة 2ppm، وهو منحنى انبعاث يتجاوز السيناريو الأسوأ للهيئة الدولية المعنية بتغير المناخ (IPCC, 2007)

يؤدي الارتفاع في تراكيز CO_2 المنحل في المياه البحرية (CO_2aq)، والدور الذي تلعبه هذه المياه مقابل الزيادة في نسبة هذا الغاز في الهواء وما يترتب عن ذلك من آثار في تغيرات نظام الكربونات المياه، وبالتالي تغير قيم pH المياه البحرية وما ينتج عن ذلك من مشاكل خطيرة على البيئة البحرية (De Mutsert *et al.*, 2021; Stewart *et al.*, 2016). كما أكدت العديد من الدراسات على التأثيرات المباشرة لزيادة نسب غاز ثنائي أكسيد الكربون في الغلاف الجوي على البيئة البحرية والكائنات الحية فيها مثل: زيادة متوسط درجة حرارة سطح البحر العالمية بمقدار $0.13^\circ C$ لكل عقد منذ عام 1979، هذا بالإضافة إلى ارتفاع درجة حرارة المحيط الداخلية $> 0.1^\circ C$ منذ عام 1961 (IPCC, 2007). الأمر الذي أدى لزيادة سرعة الرياح وتكررية العواصف والتغيرات في حركة الكتل المائية في المحيطات وتوزع المغذيات في العمود المائي (IPCC, 2007)، كذلك ارتفاع مستوى سطح البحر - بمقدار أكثر من 15cm في القرن الماضي (Rahmstorf, 2007) بمتوسط حوالي 3.3mm في السنة في الوقت الحاضر. انخفض الرقم الهيدروجيني للمحيطات بنسبة 0.1 (زيادة بنسبة 30% في تركيز ايون الهيدروجين) في آخر 200 سنة (Raven *et al*, 2005) مما أدى الى تأثيرات سلبية على الكائنات البحرية. ترتبط حموضة المياه أيضاً بانخفاض تراكيز أيونات الكربونات، ويتم تقدير ذلك عن طريق معامل تشبع كربونات الكالسيوم (Ω): عندما تكون Ω أقل من 1، سوف تذوب املاح الكربونات، والتي يمكن أن يكون لها آثار على الكائنات الحية ذات الأصداف والهياكل العظمية بالإضافة لتحلل الهياكل الكربونية التي تشكل بعض الموائل القاعية مما يؤثر على النظم الإيكولوجية والنظام البيئي (McGovern *et al.*, 2023).

تعد المنطقة الساحلية السورية معرضة لارتفاع مستوى سطح البحر الناتج عن تغير المناخ، مما سيؤدي إلى تأثيرات خطيرة على الحث الشاطئي والتغير في معدلات الهطول المطرية بالإضافة الى تشكل المطر الحامضي وهجرة الأنواع وتغير في التركيب النوعي للكائنات المائية (Goyet *et al.*, 1999).

بالنتيجة، إن التغيرات المناخية المتسارعة والتأثيرات السلبية لها على البيئة بشكل عام والبيئة البحرية بشكل خاص دفعنا لإجراء هذا البحث، هذا بالإضافة إلى قلة الدراسات المتعلقة بنظام الكربونات في المياه البحرية السورية خصوصاً وفي الحوض الشرقي للمتوسط عموماً ومدى تأثيره بالتغيرات الزمانية والمكانية للخصائص الهيدروجينية للمياه قليلة نسبياً، وعدم توفر بيانات عن تغير نظام الكربونات مع عمق العمود المائي وخاصةً في ظل تزايد تراكيز غاز CO_2 المنحل

في المياه البحرية، وما يترتب عن ذلك من تغيرات في التركيب الكيميائي للمياه (تغيرات في نظام الكربونات)، وبالتالي تغير قيم الـ pH في المياه البحرية وما ينتج عن ذلك من مشاكل خطيرة في البيئة البحرية (Williamson *et al*, 2017).

أهمية البحث وأهدافه:

1- أهمية البحث:

تأتي أهمية هذا البحث في تحديد معايير نظام الكربونات في العمود المائي للمياه البحرية مقابل مدينة اللاذقية، وتحديد أهم العوامل المؤثرة على عملية التبادل الحاصلة على السطح الفاصل (هواء - بحر) في المياه البحرية لشاطئ مدينة اللاذقية (المنطقة المقابلة لشاطئ المدينة الرياضية ومصب نهر الكبير الشمالي) من جهة، وتحديد أثر حركة الكتل المائية على تغير نظام الكربونات فيها من جهة أخرى. هذا بالإضافة إلى عدم وجود بيانات نتيجة قلة الدراسات المتعلقة بتغير تركيز نظام الكربونات في المياه البحرية لشاطئ اللاذقية بشكل عام وللعمود المائي بشكل خاص، حيث تعد من الدراسات الأولى التي تتناول التحاليل الكيميائية في المياه العميقة، مما دفع إلى إجراء هذا البحث نظراً لأهمية الموضوع واستكمالاً لخطة المعهد العالي للبحوث البحرية في مجال الكيمياء البحرية.

2- أهداف البحث:

1. تحديد إجمالي الكربون اللاعضوي والقلوية الكلية في العمود المائي للمياه المقابلة لشاطئ مدينة اللاذقية (المنطقة المقابلة لشاطئ المدينة الرياضية ومصب نهر الكبير الشمالي)
2. دراسة مدى تأثير نظام الكربونات بالخصائص الهيدرولوجية للمياه (درجة حرارة وملوحة).
3. دراسة تأثير تغير نظام الكربونات على قيم الـ pH في المياه البحرية.

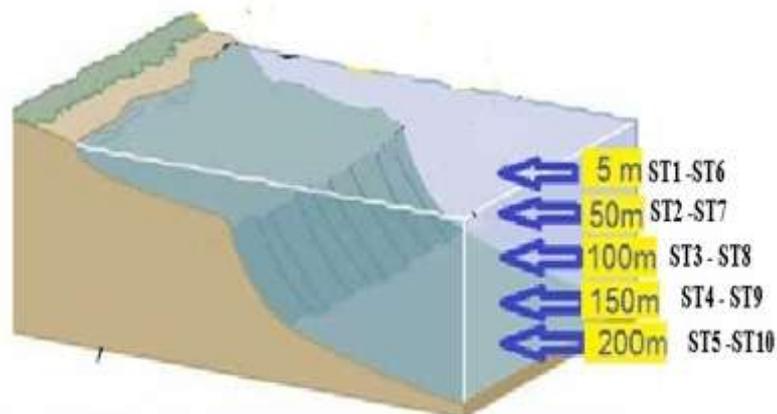
طرائق البحث ومواده:

1-منطقة الدراسة:

تم جمع عينات المياه البحرية اللازمة للدراسة من موقعين مختلفين هما: المنطقة المقابلة لمصب نهر الكبير الشمالي، والمنطقة المقابلة للمدينة الرياضية في المياه البحرية المقابلة لمدينة اللاذقية (الشكل 1) عينات من العمود المائي (5, 25, 50, 100, 200m) كما هو مبين في الشكل (2) باستخدام جهاز اعتيان مائي (عبوة Niskin)، كما تم اخذ قياسات العوامل الهيدرولوجية (pH) باستخدام جهاز HANNA موديل 211 pH، و(درجة حرارة، ملوحة) باستخدام جهاز Milwaukee موديل 306 mi، ومن كل موقع تم اخذ سبع عينات وذلك حسب تدرج البعد عن الشاطئ في فصلي الشتاء والصيف من عام 2022 كما هو مبين في الجدولين (1 و 2).



الشكل (1): مواقع جمع العينات المدروسة



الشكل (2): رسم تخطيطي يبين مواقع اخذ العينات في العمود المائي (5-200m)

الجدول (1) : مواقع الدراسة في منطقة نهر الكبير الشمالي

Station	Latitude (N)	Longitude E	Distance (m)
ST1	35.482	35.802	5
ST2	35.478	35.765	500
ST3	35.478	35.713	1000
ST4	35.478	35.666	1500
ST5	35.474	35.65	2000
ST6	35.482	35.624	2500
ST7	35.482	35.597	3000

الجدول (2) : مواقع الدراسة في المنطقة المقابلة للمدينة الرياضية

Station	Latitude (N)	Longitude (E)	Distance (m)
ST8	35.588	35.7113	5
ST9	35.592	35.676	500

ST10	35.592	35.655	1000
ST11	35.588	35.629	1500
ST12	35.588	35.608	2000
ST13	35.584	35.592	2500
ST14	35.584	35.571	3000

2- تم أخذ العينات وفق الخطوات التالية:

- تم أخذ عينات المياه البحرية على أعماق مختلفة وذلك باستخدام جهاز اعتيان مائي (عبوة نسكين):
- ✓ غسلت العبوات الخاصة بحفظ العينات قبل تعبئتها عدة مرات بمياه البحر.
 - ✓ تم ضبط معدل سرعة التعبئة وذلك لتجنب تشكل فقاعات غازية ضمن العبوة.
 - ✓ تم الاستمرار في عملية التعبئة بعد امتلاء العبوات الزجاجية فترة من الزمن (عدة دقائق)، فهذا يسمح بالتأكد أن الماء الذي تم أخذه لم يكن على تماس مع الهواء المحيط لحظة أخذ العينات.
 - ✓ تم إغلاق العبوات بشكل محكم ونقلت مباشرة إلى مخابر قسم الكيمياء البحرية في المعهد العالي للبحوث البحرية بجامعة تشرين لينتشي إجراء التحاليل للمياه البحرية.

3- حديد القلوية الكلية للمياه البحرية السطحية والعميقة:

- تم حفظ العينات في عبوات زجاجية مظنفرة سعة 500ml مصنوعة من البيركس مغسولة جيداً بمحلول حمض كلوريد الماء ومن ثم بماء ثنائي التقطير، حيث تم أخذ العينات المائية وفق طرق متبعة عالمياً كما يلي (DOE, 1994):
- ✓ غسلت العبوات الخاصة بحفظ العينات قبل تعبئتها عدة مرات بمياه البحر.
 - ✓ تم نقل المياه البحرية إلى العبوات بواسطة أنبوب من التيفلون.
 - ✓ تم ضبط معدل سرعة التعبئة وذلك لتجنب تشكل فقاعات غازية ضمن العبوة.
 - ✓ يستمر في عملية التعبئة بعد امتلاء العبوات الزجاجية فترة من الزمن، فهذا يسمح بالتأكد أن الماء الذي تم أخذه لم يكن أبداً على تماس مع الهواء المحيط لحظة أخذ العينات.
 - تم إغلاق العبوات بشكل محكم ونقلت مباشرة إلى مخابر قسم الكيمياء البحرية في المعهد العالي للبحوث البحرية في جامعة تشرين لينتشي تحديد القلوية الكلية للمياه البحرية وذلك وفق الطرق العالمية (Dickson and Goyet, 1994) وذلك بمعايرة المياه البحرية ذات القلوية المنخفضة (Total Alkalinity : AT) بحمض كلوريد الماء (HCl) ذو التركيز 0.1N مضافاً إليه كمية من كلوريد الصوديوم عالي النقاوة ليصبح قريباً من ملوحة المياه البحرية.
 - تم المعايرة بإضافة حجوم متساوية (150µl) وبشكل متتابع من حمض HCL و أخذ قيم pH بعد كل إضافة لينتشي لنا تحديد تغيرات قيم pH بعد كل إضافة وتحديد نقطة نهاية المعايرة.

$$(V1 / V2 * C_{HCl}) / d = \dots \mu\text{mol.kg}^{-1}$$

V1: حجم الحمض المستهلك في المعايرة (ml).

V2: حجم عينة مياه البحر (ml).

d : كثافة المياه و تحدد بالاعتماد على كل من ملوحة ودرجة حرارة المياه البحرية.(Dickson, 1981)

C : تركيز حمض HCl ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)

أما تراكيز إجمالي الكربون اللاعضوي (Total Inorganic Carbon: CT) وغاز ثنائي أكسيد الكربون المنحل ($\text{CO}_2(\text{aq})$) فقد تم حسابهم باستخدام نظام CO2SYS (Lewis and Wallace, 1998) وذلك بالاعتماد على ثوابت التوازن K_1 و K_2 لحمض الكربون والتي تتعلق بشكل أساسي بكل من درجة الحرارة، الملوحة والضغط المعتمدين من قبل Goyet and Poisson (1989).

تم التأكد من دقة النتائج بالاعتماد على التكرارية في تحديد القلوية الكلية لعينة مياه بحرية مأخوذة من عمق 20m وذلك بإجراء عشر تحاليل على نفس العينة، حيث كان مقدار الخطأ $3.5\mu\text{mol/kg}$. كما لا بد من التنويه على أن طريقة عرض نتائج هذه الدراسة تمت باستخدام برنامج (ODV) Ocean DataView.

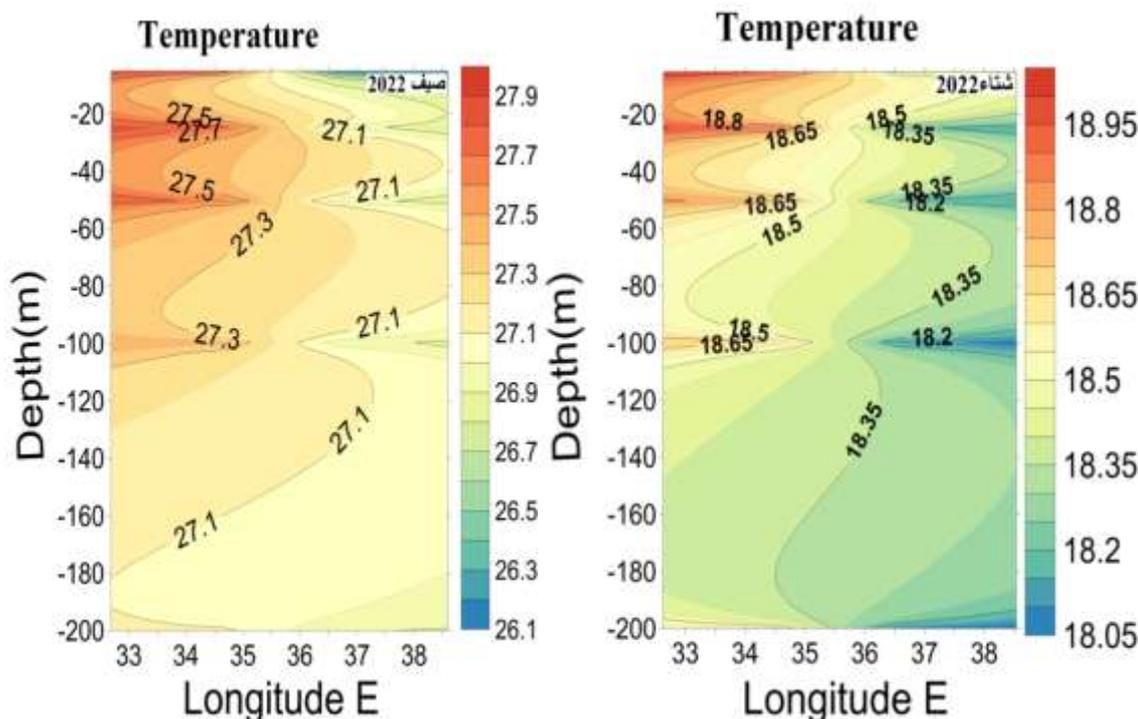
النتائج والمناقشة:

1- القياسات الهيدرولوجية للمياه البحرية:

1-1-درجة حرارة المياه البحرية (Temperature : T):

بينت النتائج تغيرات زمانية ومكانية في درجات الحرارة مع تغيرات الفصول ومع تدرج الأعماق، حيث تدرجت تغيرات قيم الحرارة مع التغير في العمق بين ($26.92-27.12^\circ\text{C}$) صيفاً، وبين ($18.8-18.47^\circ\text{C}$) شتاءً في منطقة المصب، وتغيرات مشابهة في المنطقة المقابلة للمدينة الرياضية؛ فقد تدرجت القيم بين ($27.77-27.12^\circ\text{C}$) صيفاً، وبين ($18.92-18.55^\circ\text{C}$) شتاءً كم هو مبين في الشكل (3).

لوحظ انخفاض تدريجي في درجات الحرارة مع ازدياد العمق خلال فصلي الدراسة في كلا الموقعين، وذلك نتيجة تناقص كمية أشعة الشمس، في حين تتأثر التغيرات الفصلية لدرجة الحرارة بالتغيرات الفصلية لكمية أشعة الشمس من جهة، وإلى حركة النشطة للكتل المائية في الشتاء مقارنة بالصيف اختلاف سرعة واتجاه الرياح من جهة أخرى وهذا ما أكدته العديد من الدراسات مثل (Lee et al., 2006).



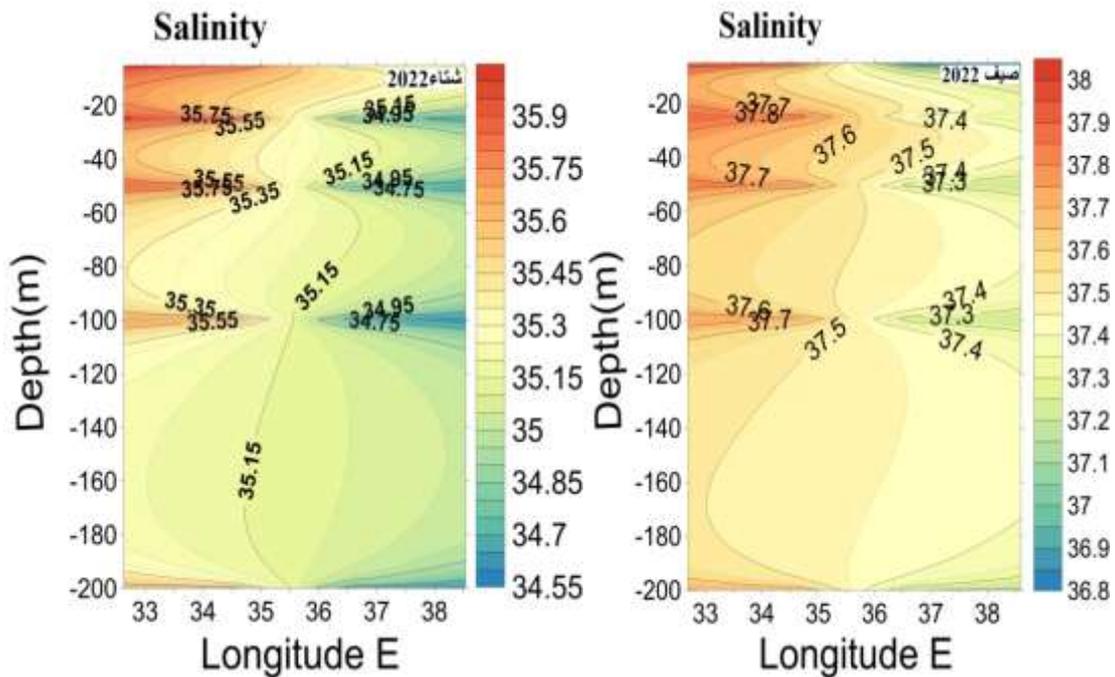
الشكل (3): التغيرات الفصلية لقيم درجة حرارة المياه البحرية مع تغير العمق

2-1- ملوحة المياه (S: Salinity):

بينت النتائج تغيرات الملوحة مع تغير العمق في كلا الموقعين المدروسين مترافقة مع تغيرات درجة حرارة المياه؛ ففي منطقة المصب بلغت الملوحة أعلى قيمها في فصل الصيف على عمق 5m بمقدار 37.53% وتناقصت مع التدرج في العمق حتى بلغت قيمة 37.21% على عمق 200m. أما في فصل الشتاء فقد تناقصت الملوحة من (35.32%) على عمق 5m حتى قيمة (34.65%) على عمق 200m.

في المنطقة المقابلة للمدينة الرياضية بلغت الملوحة أعلى قيمها صيفاً على عمق 5m بقيمة (37.89%) وتناقصت حتى قيمة (37.68%) على عمق 200m ، وفي الشتاء تناقصت قيمة الملوحة من القيمة (35.67%) على عمق 5m حتى قيمة (35.58%) على عمق 200m كما هو مبين في الشكل (4).

بينت القيم ازدياد الملوحة مع التغير الفصلي من الصيف إلى الشتاء في كلا موقعي الاعتيان؛ ويعود ذلك لزيادة معدلات التبخر مع ارتفاع الحرارة صيفاً وانخفاضها شتاءً، وهذا متوافق مع دراسة (Nasreen, 2022). كما بينت النتائج تناقص في درجات الملوحة مع الزيادة في عمق العمود المائي في كلا الموقعين، يعود ذلك إلى زيادة استهلاك الاملاح من قبل الكائنات الحية التي تستخدم هذه الاملاح لبناء دروعها الكلسية (McGovern et al., 2023)

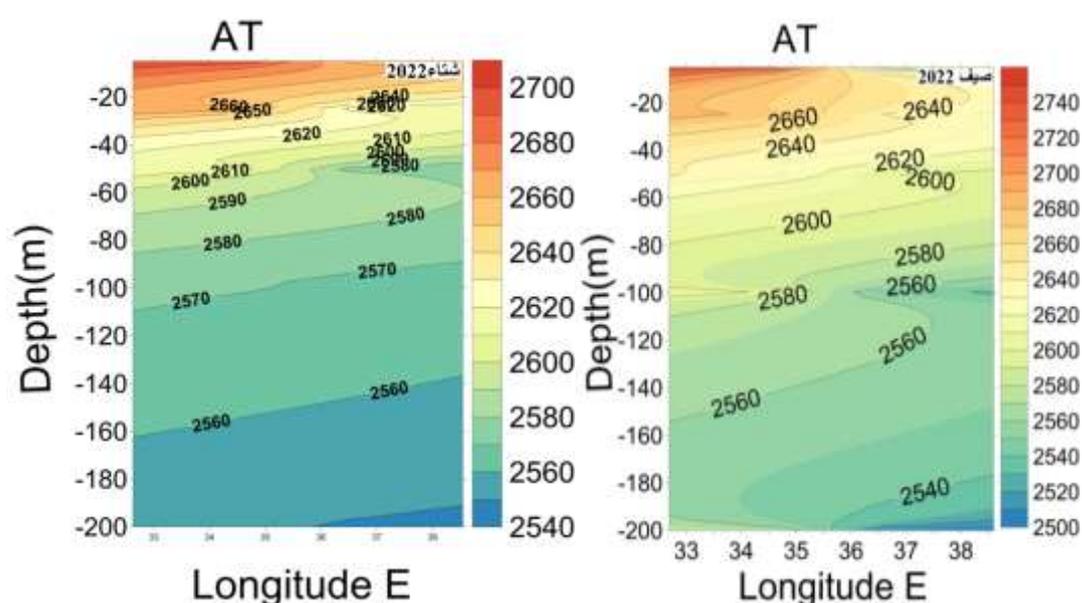


الشكل (4): التغيرات الفصلية لقيم الملوحة للمياه البحرية مع تغير العمق

2- القلوية الكلية للمياه البحرية (AT: Alkalinity Total):

ترافقت التغيرات الفصلية للقلوية الكلية مع تغيرات الحرارة والملوحة للمياه البحرية، كما لوحظ تغيرات مكانية لقيم القلوية الكلية مع تغير الفصول ومع تغير العمق في كلا موقعي الدراسة. تراوحت قيم القلوية الكلية في المنطقة المقابلة لمصب نهر الكبير الشمالي بين $\mu\text{mol/kg}$ (2618.7-2700.8) صيفاً و $\mu\text{mol/kg}$ (2420.3-2623.6) شتاءً، أما في المنطقة المقابلة للمدينة الرياضية فتراوحت القيم بين $\mu\text{mol/kg}$ (2646.8-2725.5) صيفاً و $\mu\text{mol/kg}$ (2505.7-2660.2) شتاءً كما هو مبين في الشكل (5)

كانت القيم مرتفعة في فصل الصيف بشكل أكبر من فصل الشتاء؛ يعود ذلك إلى ازدياد النشاط البكتيري (انحلال المادة العضوية والدروع المكونة من كربونات الكالسيوم)، وتناقص هذا النشاط في فصل الشتاء، ويمكن تفسير ذلك بقلة العمليات الحيوية وتركيب الدروع الكلسية غالباً شتاءً (Baes, 2001; Zeebe And Wolf-Gladrow, 1982). أظهرت النتائج انخفاض القلوية الكلية مع العمق مترافقة مع الانخفاض التدريجي لكل من درجة الحرارة والملوحة وهذا ما أكدته الكثير من الدراسات (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001; Takahashi *et al.*, 1993), كما تلعب حركة الكتل المائية في انتقال شوارد الكربونات والبيكربونات من المياه العميقة باتجاه السطح ، واختلاف في معدلات التبخر بين فصلي الصيف والشتاء وأثر ذلك على التغيرات الزمانية والمكانية لقيم الملوحة وبالتالي على قيم القلوية الكلية للمياه وعلى العلاقة الخطية بينهم وهذا ما أكدته الكثير من الدراسات (Copin-Montegut *et al.*, 1993; Hassoun *et al.*, 2015). تؤثر عمليات التبخر القوية وخاصة في فصل الصيف في ازدياد تراكيز القلوية بشكل كبير مقارنة مع إجمالي الكربون اللاعضوي (Cossarini *et al.*, 2015).



الشكل (5): التغيرات الفصلية لقيم A_T مع تغير العمق في المياه البحرية

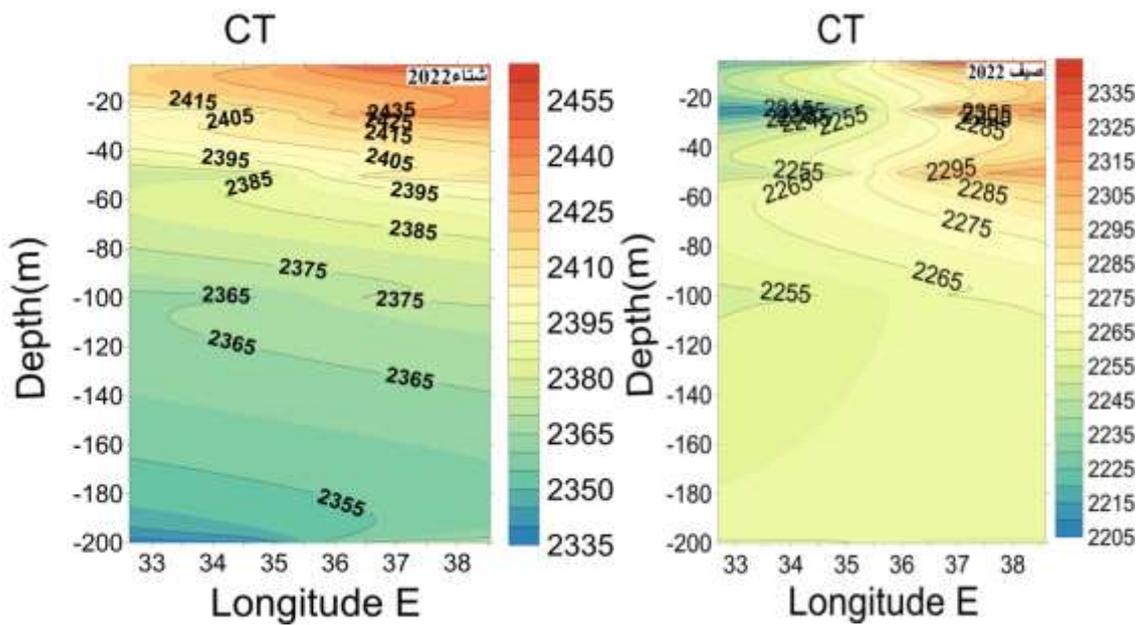
3- قيم إجمالي الكربون اللاعضوي المنحل (Total Carbon :CT) :

تتأثر قيم إجمالي الكربون اللاعضوي (C_T) في المياه البحرية العمليات ذاتها المؤثرة على القلوية الكلية ولكن بشكل مختلف، حيث أن عملية التنفس، وتفكك كربونات الكالسيوم تزيد قيم إجمالي الكربون اللاعضوي، مقارنة مع التأثير السلبي لكل من: عملية التركيب الضوئي، انطلاق أو تحرر غاز CO_2 من المياه وتشكل كربونات الكالسيوم في تناقص قيم إجمالي الكربون اللاعضوي..

لوحظ ارتفاع واضح لإجمالي الكربون اللاعضوي في المياه السطحية البحرية منطقة المصب، حيث تراوحت قيم C_T بين $2256.8-2326.3 \mu\text{mol/kg}$ في فصل الصيف، وتناقصت في فصل الشتاء إلى المجال $\mu\text{mol/kg}$ ($2366.2-2453.7$)، بينما تراوحت القيم في المنطقة المقابلة للمدينة الرياضية بين $2267.7-2233.4 \mu\text{mol/kg}$ ، وتراوحت القيم بين $2336.1-2420.5 \mu\text{mol/kg}$ في الشتاء كما هو مبين في الشكل (6) يعزى السبب

الى عمليات المزج العمودي للمياه وعمليات أكسدة المواد العضوية وتغيرات درجة حرارة وملوحة المياه (Lee *et al.*, 2004 ; Sabine *et al.*, 2000)، كما تلعب التغيرات الفصلية لدرجة الحرارة والملوحة 90% من التباين في التغيرات الفصلية لـ CT في المياه السطحية البحرية في المتوسط، ويمكن أن يعزى ما تبقى من 10% إلى المساهمات البيولوجية وعمليات التبادل CO_2 على السطح الفاصل هواء - بحر وإلى تقلب امتصاص المحيطات من CO_2 الناتج عن الأنشطة البشرية (Gemayel *et al.*, 2015).

أظهرت النتائج تزايداً بسيطاً في قيم CT في موقع المياه المقابلة للمدينة الرياضية مقارنة بالمياه المقابلة لمصب نهر الكبير الشمالي، حيث تزداد قيم CT بالتوجه شمالاً في محاذاة الساحل؛ يعزى ذلك إلى التيارات البحرية التي تنقل معها مركبات الكربون اللاعضوي بشكل مستمر نحو الشمال. (Takahashi *et al.*, 1993; Bakker *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2000; Gemayel *et al.*, 2015)



الشكل(6): التغيرات الفصلية لقيم CT مع تغير العمق في المياه البحرية

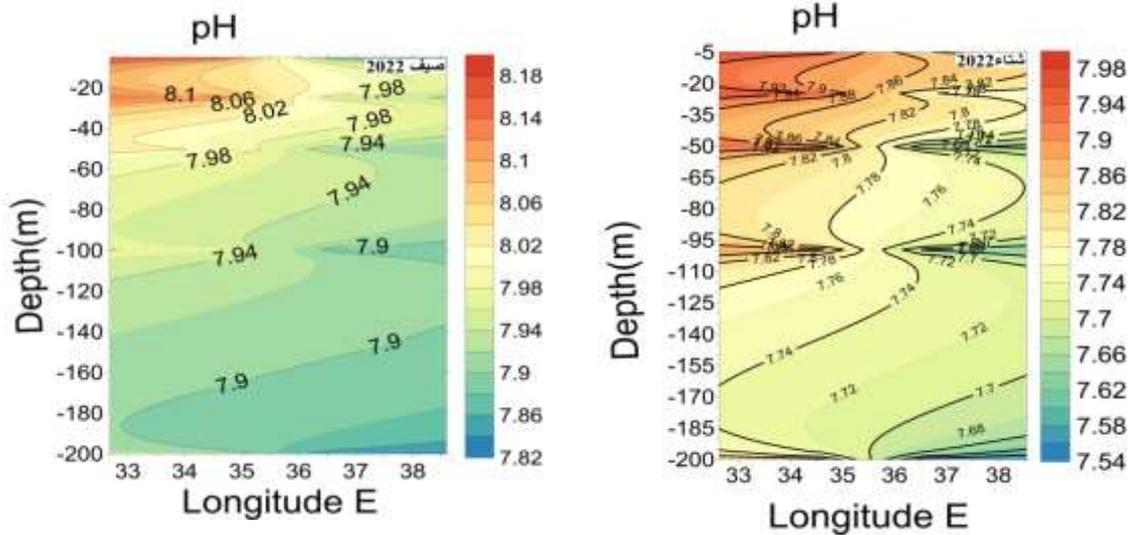
4- قيم pH المياه البحرية:

أكدت الأبحاث العلمية على أن استمرار عملية انحلال غاز ثنائي أكسيد الكربون الجوي الناتج عن الأنشطة البشرية المختلفة في المياه البحرية بالنحو الحالي سيؤدي إلى انخفاض قيم الـ pH في المجال بين القيمتين 0.3 و0.5، وبهذا الشكل فإن تغير حموضة المياه البحرية هي نتيجة لتفاعلات CO_2 مع المياه (Goyet *et al.*, 2016)، الأمر الذي يقود إلى زيادة شوارد الهيدروجين (H^+)، وبشكل متلائم ارتفاع شوارد البيكربونات (HCO_3^-) وانخفاض شوارد الكربونات (CO_3^{2-}) (Orr, *et al.*, 2005).

تتأثر قيم pH المياه البحرية بالتغيرات الفصلية لدرجة حرارة وملوحة المياه والتي تؤثر بشكل مباشر على نسبة انحلال غاز ثنائي أكسيد الكربون في المياه (Weis, 1974)، هذا بالإضافة إلى أن انخفاض مدخلات المياه العذبة (هطولات مطرية)، واختلاف الأنشطة البشري (حركة ملاحية والنشاط السياحي) كل ذلك يساهم في اختلاف المكانية في قيم الـ pH بين منطقة وأخرى (Touratier *et al.*, 2012 ; Hassoun *et al.*, 2015).

لوحظ بشكل عام ارتفاع في قيم pH في المياه البحرية السطحية للمواقع المدروسة، ومن فصل الصيف إلى فصل الشتاء بشكل طردي مع انخفاض درجة حرارة و ملوحة المياه البحرية، حيث سجلت قيم pH تبايناً طفيفاً مع تغير العمق في المواقع المختلفة، فقد تناقصت قيم الحموضة مع تدرج العمق في كلا موقعي الدراسة: ففي منطقة المصب تراوحت القيم في فصل الصيف بين 8.01 على عمق 5m، وتناقصت حتى القيمة 7.84 على عمق 200m، وفي الشتاء تدرجت قيم pH بين 7.83 حتى القيمة 7.56 على عمق 200m. تناقصت القيم في المنطقة المقابلة للمدينة الرياضية ضمن المجال (7.92-8.16) مع تدرج العمق في فصل الصيف، وفي الشتاء تناقصت القيم مع تزايد العمق ضمن المجال (7.83-7.95) كما هو مبين في الشكل (7) يلاحظ من القيم المرصودة انخفاض قيمة pH مع تزايد العمق في كلا الموقعين. اما بالنسبة للتغيرات الفصلية في قيم pH فقد سجل انخفاض في القيم في كلا الموقعين في فصل الشتاء وارتفاعها في فصل الصيف؛ يعود ذلك إلى ارتفاع معدلات التبخر في الصيف وعمليات الخلط مع طبقات المياه العميقة في الشتاء، بالإضافة لقلة انحلال غاز CO₂ الجوي في الطبقات السطحية في فصل الصيف مقارنة بفصل الشتاء.

تشابهت تغيرات قيم pH مع تغير العمق في كلا الموقعين بسبب البعد عن المؤثرات الشاطئية مع تسجيل تزايد بسيط في القيم في المنطقة المقابلة للمدينة الرياضية بالمقارنة مع المنطقة المقابلة للمصب ، يعود ذلك غالباً إلى تآثر المياه البحرية في المنطقة المقابلة للمدينة الرياضية بمخلفات السفن كميّاه الصرف الصحي و المواد الكيميائية التي تستخدم في تنظيف السفن و التي تزيد قيم pH في المياه .



الشكل (7): التغيرات الفصلية لقيم pH مع تغير العمق في المياه البحرية

لوحظ من خلال النتائج السابقة تأثير الزيادة المطردة لنسبة غاز CO₂ في الغلاف الجوي و تزايد نسبة CO₂ المنحل على نظام الكربونات في العمود المائي في كلا المنطقتين المدروستين بالإضافة لتأثيره على الخواص الهيدروكيميائية للمياه ، هذه التغيرات سنترك غالباً أثراً سلبياً على التنوع الحيوي مما يهدد الكثير من الكائنات الحية وخاصة التي تستخدم شاردة الكربونات لبناء دروعها بشكل خاص وحركة التيارات البحرية بشكل عام.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- أظهرت النتائج تغيرات زمانية ومكانية واضحة لكل من قلوية المياه وإجمالي الكربون اللاعضوي في العمود المائي البحري (5-200m) المقابلة لمصب نهر الكبير الشمالي والمدينة الرياضية مترافقة مع تغير العوامل الهيدرولوجية للمياه (درجة حرارة وملوحة).
- أشارت النتائج إلى حجم التغيرات الفصلية الكبير (صيف- شتاء) لإجمالي الكربون اللاعضوي (CT) بشكل أكبر من مقارنة مع تغيرات القلوية الكلية (AT).
- أثرت التغيرات الفصلية لإجمالي الكربون اللاعضوي (CT) والقلوية الكلية (AT) إلى تغيرات في قيم pH المياه البحرية بين المواقع المدروسة بين فصلي الصيف والشتاء ولكنها بقيت ضمن الحدود الطبيعية لـ pH (7.66 - 8.1) المياه البحرية وهذا يدل على الفعل الموقفي الكبير الذي تلعبه هذه المياه في الحفاظ على قيم pH مقابل ارتفاع نسب غاز CO₂ الجوي.
- لوحظ تأثير واضح لحركة الكتل المائية وسرعة واتجاه الرياح في الاختلافات المكانية لنظام الكربونات بين المواقع المدروسة ومع تغير العمق.
- أثرت زيادة نسبة غاز CO₂ في الغلاف الجوي في زيادة درجة حرارة الغلاف الجوي، وما رافقه من تغيرات درجة حرارة المياه البحرية وتغيرات في قيم نظام الكربونات وقيم pH والذي سينعكس سلباً على التنوع الحيوي ويهدد الكثير من الكائنات الحية وخاصة التي تستخدم شاردة الكربونات لبناء دروعها بشكل خاص وحركة التيارات البحرية بشكل عام.

التوصيات:

- ✓ الاستمرار في اجراء مثل هذه الدراسة على كامل الشريط الساحلي لما لها من اثر في تحديد التأثيرات السلبية لتغير نظام الكربونات على البيئة البحرية (الاحياء النباتية والحيوانية).
- ✓ اجراء دراسة متكاملة كيميائية وبيولوجية لتحديد الأثار السلبية على الأحياء البحرية الناجمة عن التغيرات الكيميائية للمياه البحرية نتيجة انحلال غاز ثنائي أكسيد الكربون.
- ✓ اخذ عينات على اعماق اكبر من 200m لدراسة التغيرات الهيدرولوجية وتغيرات نظام الكربونات على هذه الاعماق.

References:

1. AZAROFF, A., MIOSSEC, C., LANCELEUR, L., GUYONEAUD, R., MONPERRUS, M. *Priority and emerging micropollutants distribution from coastal to continental slope sediments: A case study of Capbreton Submarine Canyon (North Atlantic Ocean)*. Sci. Total Environ. 2020. 703, 135057.
2. BAES, C.F. *Ocean chemistry and biology, in Carbon Dioxide* W.C. Clark, Clarendon Press, Oxford, 1982, pp. 187-211.
3. BAKKER, D. C. E.; DE BAAR, H. J. W.; DE JONG, E. *The dependence on temperature and salinity of dissolved inorganic carbon in East Atlantic surface waters*. Mar. Chem., VOL. 65. 1999., pp. 263–280.
4. CHOUDHARY, M. P., GARG, V. *Causes, Consequences and Control of Air Pollution*. researchgate.net. 2013.
5. Copin-Montégut, C. 1993. Alkalinity and carbon budgets in the Mediterranean Sea, Global Biogeochem. Cy., VOL. 7, pp. 915–925.

6. Cossarini, G., Lazzari, P., and Solidoro, C. 2015. Spatiotemporal variability of alkalinity in the Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, VOL. 12, pp. 1647–1658.
7. DE MUTSERT, K., STEENBEEK, J., LEWIS, K., BUSZOWSKI, J., COWAN, J.H., CHRISTENSEN, V. *Exploring effects of hypoxia on fish and fisheries in the northern Gulf of Mexico using a dynamic spatially explicit ecosystem model*. *Ecol. Model.* 331, 2016. 142–150.
8. DICKSON, A. G.. *An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data*. *Deep-Sea Research* 28A, 1981, pp. 609–623.
9. DICKSON, A.G.; GOYET, C. *DOE: Handbook of methods for analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*. Version 2, Dickson & Goyet eds. ORNL/CDIAC, U.S.A., 1994, pp 74. 187.
10. DRISCOLL, C.T., MASON, R.P., CHAN, H.M., JACOB, D.J., PIRRONE, N. *Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects*. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2013. 4967–4983.
11. GEMAYEL, E.; HASSOUN, A. E. R.; BENALLAL, M. A.; GOYET, C.; RIVARO, P; ABBOUD-ABI SAAB, M.; KRASAKOPOULOU, E.; TOURATIER, F.; ZIVERI, P. *Climatological variations of total alkalinity and total dissolved inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters*. *Earth Syst. Dynam.*, 2015. VOL. 6, 789–800.
12. Gemayell, E., Hassoun, A. E. R., Benallal, M. A., Goyet, C., Rivaro, P. Abboud-abi saab, M., Krasakopoulou, E. Touratier, F. and Ziveri, P., 2015. Climatological variations of total alkalinity and total dissolved inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters *Earth Syst. Dynam.*, VOL. 6, pp.789–800,
13. GOYET, C.; COATANOAN, C.; EISCHEID, G.; AMAOKA T.; OKUDA K.; HEALY R.; TSUNOGAI S. *Spatial variation of total CO₂ and total alkalinity in the northern Indian Ocean: a novel approach for the quantification of anthropogenic CO₂ in seawater*. *Journal Marine Research*, Vol. 57, 1999. pp. 135–163.
14. HANSEN, J., SATO, M., RUEDY, R., KHARECHA, P., LACIS, A., MILLER, R., NAZARENKO, L., LO, K., SCHMIDT, G.A., RUSSELL, G., *ET AL.*. *Dangerous human-made interference with climate: a GISS modelE study*. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2007. 2287–2312.
15. Hassoun, A. E. R., Gemayel, E., Krasakopoulou, E., Goyet, C., Abboud-Abi Saab, M., Guglielmi, V., Touratier, F., and Falco, C. 2015. Acidification of the Mediterranean Sea from anthropogenic carbon penetration, *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, VOL. 102, pp. 1–15,
16. IPCC. *Climate Change 2007 Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Core Writing Team*, R.K. Pachauri and A. Reisinger, eds. (Geneva: IPCC), 2007. pp. 104.
17. IPCC. *Climate Change: The Physical Science Basis. 2007. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2007.
18. IPCC. *In Special Report on Emmission Scenarios*, N. Nakicenovic and R. Swart, eds. (Cambridge: Cambridge University Press), 2007. pp. 57
19. Lee, K., Tong, L. T., Millero, F. J., Sabine, C. L., Dickson, A. G., Goyet, C., Park, G.-H., Wanninkhof, R., Feely, R. A., and Key, R. M. 2006. Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans, *Geophys. Res. Lett.*, VOL. 33, L19605, doi:10.1029/2007gl027207.

20. LEE, K.; TONG, L. T.; MILLERO, F. J.; SABINE, C. L.; DICKSON, A. G.; GOYET, C.; PARK, G.-H.; WANNINKHOF, R.; FEELY, R. A.; KEY, R. M. *Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans*, Geophys. Res. Lett., Vol. 33, N. 19, 2000, L19605, doi:10.1029/2007gl027207
21. LEE, K.; WANNINKHOF, R.; FEELY, R. A.; MILLERO, F. J.; PENG, T.-H. *Global relationships of total inorganic carbon with temperature and nitrate in surface seawater*, Global Biogeochem. Cy., 2000. VOL. 14, 979–994.
22. MCGOVERN, E.; SCHILDER, J.; ARTIOLI, Y.; BIRCHENOUGH, S.; DUPONT, S.; FINDLAY, H. *Ocean Acidification. In: OSPAR, 2023: The 2023 Quality Status Report for the North-East Atlantic*. OSPAR's quality status report, 2023. pp12.
23. MERHABY, D., OUDDANE, B., NET, S., HALWANI, J. *Assessment of persistent organic pollutants in surface sediments along Lebanese coastal zone*. Mar. Pollut. Bull, 2020. 153, 110947.
24. NASREEN, D. R. *Ocean Salinity*. International Journal for Modern Trends in Science and Technology 2022, 8 pp. 296-302.
25. RAHMSTORF, S. *A semi-empirical approach to projecting future sea-level rise*. Science 315, 2007. 368–370
26. RAVEN, J., CALDEIRA, K., ELDERFIELD, H., LISS, P., RIEBESELL, U., SHEPHERD, J., TURLEY, T AND WATSON, A. *Ocean Acidification Due to Increasing Atmospheric Carbon Dioxide Contents*, The Royal Society. 2005 . pp60.
27. Sabine, C.L., Feely, R.A., Key, R.M., Lee, K., Bullister, J.L., Wanninkhof, R., WONG, C.S., Wallace, D.W.R., Tilbrook, B., Millero, F.J., Peng, T.-H., Kozyr, A., Ono, T., Rios, A. F. 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. Science, VOL.305, pp.367-371.
28. STEWART, B.D., JENKINS, S.R., BOIG, C., SINFIELD, C., KENNINGTON, K., BRAND, A.R., LART, W., KROGER, R. *Metal Pollution As A Potential Threat To Shell Strength And survival In Marine Bivalves*. Sci. Total Environ. 755 (PT 1), 2021 143019
29. Takahashi, T., Olafsson, J., Goddard, G.J., Chipman, W.D., Sutherland, C.S. 1993. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface Oceans: A comparative study. Global Biogeochemical Cycles, VOL. 7, pp. 843-878.
30. TAKAHASHI, T. *Quantification of decadal anthropogenic CO₂ uptake in the ocean based on dissolved inorganic carbon measurements*. Nature, 1998. VOL. 396, 560-563.
31. Touratier, F., Guglielmi, V., Goyet, C., Prieur, L., Pujo-Pay, M., Conan, P., and Falco, C. 2012. Distributions of the carbonate system properties, anthropogenic CO₂, and acidification during the 2008 BOUM cruise (Mediterranean Sea), Biogeosciences Discuss., VOL.9, pp. 2709–2753, doi:10.5194/bgd-9-2709-2012.
32. WILLIAMSON, P.; TURLEY, C.; OSTLE, C. *Ocean acidification*. MCCIP Science review, UK ,2017.1-14.([http:// www.mccip.otg.uk/media/ 1760/2017arc_sciencereview_001_oac.pdf](http://www.mccip.otg.uk/media/1760/2017arc_sciencereview_001_oac.pdf)(accessed 1 August 2017.)
33. ZEEBE, R. E.; WOLF-GLADROW, D. *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes* Elsevier oceanography series, 2001. 346 pp.
34. Zeebe, R.E., and Wolf-Gladrow, D., 2001. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes, Elsevier oceanography series, 346pp.