مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (30) العدد (3) 2008
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (30) No. (3) 2008

سلوك بعض العناصر المعدنية الثقيلة النذرة في مياه مصب نهر الكبير الشمالي

الدكتور سيف الدين نور الدين*
الدكتور غياث عباس**
أسامة عبدو***

(تاريخ الإيداع 25 / 5 / 2008. قُبِل للنشر في 2008/6/30)

□ الملخّص □

نستعرض في دراستنا هذه سلوك بعض العناصر المعدنية (Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Zn & Pb) في الطورين المنحل والمعلّق في مياه مصب نهر الكبير الشمالي، وعلاقة هذا السلوك بتغيرات ملوحة وحرارة المياه والـ pH وتراكيز المواد المعلقة. تشير النتائج إلى تناقص شديد لتراكيز عنصري الحديد والمنغنيز في الطور المنحل مع الانتقال من مياه النهر إلى المياه البحرية (مع تزايد الملوحة)، في حين يكون هذا التناقص أقل حدّة بالنسبة لبقية العناصر؛ كما كانت التراكيز المسجلة للعناصر المدروسة في الطور المنحل أكبر في فصل الصيف بالمقارنة مع فصل الشتاء. بالنسبة لتراكيز العناصر المدروسة في الطور المعلق، يلاحظ تناقص تراكيز هذه العناصر بشكل عام مع الانتقال إلى المياه البحرية، مع تسجيل بعض الاستثناءات عند قيم الملوحة المنخفضة؛ كما يلاحظ انخفاض هذه التراكيز عموماً في فصل الصيف بالمقارنة مع فصل الشتاء. ترتفع نسبة الشكل المنحل لكلٍ من العناصر المدروسة إلى التركيز الكلي للعنصر عموماً عند الانتقال من مياه النهر إلى المياه البحرية، ويكون ذلك مترافقاً مع تناقص نسبة الشكل المعلّق لكلٍ من هذه العناصر إلى تركيزه الكلي.

الكلمات المفتاحية: سلوك بعض العناصر المعدنية الثقيلة، الطور المنحل، الطور المعلّق، مصب نهر الكبير الشمالي

*باحث في المعهد العالي للبحوث البحرية، أستاذ – قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.
**مدرس – قسم الكيمياء البحرية– المعهد العالي للبحوث البحرية– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.
***طالب دراسات عليا (ماجستير)– قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.
تمّ تنفيذ هذه الدراسة في المعهد العالي للبحوث البحرية بجامعة تشرين.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (30) العدد (3) 2008
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (30) No. (3) 2008

Behavior of Some Trace Heavy Metals In AL-KABEER AL-SHEMALY Estuarine Waters

Dr.Seif Eddin Noureddin*
Dr. Ghiath Abbasse
Osama Abdo

(Received 25 / 5 / 2008. Accepted 30/6/2008)

□ ABSTRACT □

We present in this study the behavior of some trace heavy metals (Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Zn & Pb) in dissolved and suspended phases of Al-Kabeer Al-Shamali estuarine waters, with relation to salinity, temperature, pH and suspended matter variations. The results show a large decrease of dissolved Fe and dissolved Mn with transition from river water to seawater (with increasing salinity), while this decrease is lesser for other metals; also dissolved metal's concentrations were higher in summer than in winter. In suspended phase, metal's concentrations decrease commonly with transition from river water to seawater, with some exceptions in low salinity area; also it is noted that suspended metal's concentrations were higher in winter than in summer. A general increasing of the ratio "Dissolved Metal/Total Metal", and general decreasing of "Suspended Metal/Total Metal" were observed with transition from river to sea waters.

Keywords: Behavior of trace heavy metal, Dissolved phase, Suspended phase, AL-KABEER AL-SHEMALY River Estuary

* **Professor, Dept. of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria**
** **Assistant Prof, Dept. of Marine Chemistry, High Institute of Marine Research, Tishreen University, Lattakia, Syria**
*** **Postgraduate Student, Dept. of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia,**
The present study was carried out in High Institute of Marine Research (HIMR), Tishreen University.

مقدمة:

تتميز مياه مصبات الأنهار بخصائص فيزيائية وكيميائية معقدة، وتحدث فيها تبدلات سريعة للصفات الهيدروكيميائية، مثل: الملوحة، الـ pH والأكسجين المنحل (D.O2)، وذلك بسبب امتزاج المياه النهرية العذبة مع المياه البحرية المالحة ضمن نطاق ضيق نسبياً، مما يؤدي إلى تغيير مستمر في سلوك وتوزع العناصر المعدنية التي تعبر منطقة المصب وصولاً إلى البيئة البحرية، حيث تتواجد هذه العناصر في ثلاثة أطوار مختلفة: منحل ومعلّق ورسوبي، وتخضع أشكال تواجدها لعدة توازنات داخل منطقة المصب، فبعضها ينتقل من الطور المنحل إلى الطور المعلق أو الرسوبي، كما يمكن أن يحدث العكس، وهذا الأمر يتعلق بطبيعة المصب وصفاته الهيدروجيوكيميائية كما يتعلق أيضاً بالنشاطات البشرية والصناعية الموجودة في منطقة المصب والتي تؤثر بدورها على تراكيز وأشكال تواجد العناصر المعدنية [1].

بينت الدراسات العديدة التي أجريت على الملوثات المعدنية في مصبات الأنهار قدرة هذه المصبات على احتجاز العناصر المعدنية القادمة مع مياه الأنهار وبالتالي منع وصولها إلى البيئة البحرية وذلك عن طريق عمليات الامتزاز والترسيب والتعقيد التي تخضع لها هذه الملوثات المعدنية داخل المصبات بسبب اختلاف الملوحة، حيث يساهم ذلك في الحد من وصول التلوث إلى البيئة البحرية مما يجعل المصب أشبه بمصفاة تعمل على تجميع هذه الملوثات والحد من انتقالها إلى البيئة البحرية [2, 3] .

يعدّ نهر الكبير الشمالي من أهم الأنهار الساحلية في سورية حيث تقع على ضفتيه العديد من الصناعات والنشاطات البشرية، مما يجعله عرضةً لتدفق كميات مختلفة الأهمية من الملوثات المعدنية، التي يمكن أن تصل بدورها إلى البحر عبر مصب نهر الكبير الشمالي؛ وهكذا فإن البيئة البحرية المجاورة والكائنات التي تعيش فيها تصبح بدورها عرضة لهذه الملوثات على اختلاف أنواعها وسميتها.

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية البحث في مساهمته في دراسة سلوك الملوثات المعدنية وتراكيزها بدءاً من مرحلة دخولها المصب إلى ثباتها في العمود المائي ومن ثم ترسبها مع الرسوبيات القاعية أو وصولها إلى البيئة البحرية؛ وبالتالي فهو يساعد في فهم الدور الذي يلعبه مصب نهر الكبير الشمالي في احتجاز هذه الملوثات كونه صلة وصل بين المياه النهرية والبحرية. ويمكن تلخيص أهداف البحث في النقاط التالية:

1- دراسة تأثير تغير الملوحة على توزع العناصر المعدنية: Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Zn & Pb.

2- دراسة تأثير الدورة السنوية على توزع هذه العناصر في الطورين المنحل والمعلّق.

3- تحديد الدور الذي يلعبه مصب نهر الكبير الشمالي في حجز هذه الملوثات المعدنية والحد من وصولها إلى البيئة البحرية.

طرائق البحث ومواده:

منطقة الدراسة:

شملت الدراسة منطقة مصب نهر الكبير الشمالي الواقعة جنوب مدينة اللاذقية، وتناولت مياه منطقة المصب انطلاقاً من مياه النهر العذبة وحتى مياه البحر المالحة، وقد تم الاعتماد على جهاز قياس الملوحة في تحديد مواقع

الاعتيان ضمن حدود المصب وضمن مجال الملوحة (PSU) ‰ 37 – 0.2 ≅ Salinity. وهكذا تمّ تحديد نقاط الاعتيان في كل طلعة عند قيم الملوحة التالية:

S ≈ 0.2, 9, 16, 23, 30 & 37 ‰

الأجهزة المستخدمة:

جهاز امتصاص ذري (Varian 220) يعمل بتقنيتي اللهب والغرافيت، جهاز قياس الملوحة والحرارة والناقلية (WTW)، أوراق ترشيح (Millipore, 0.45 µm)، أدوات مخبرية مختلفة.

المواد الكيميائية المستخدمة:

أمونيوم بيروليدين ثنائي ثيوكربامات (APDC)، كلوروفورم، حمض آزوت مركز (% 65) عالي النقاوة، ماء ثنائي التقطير، محاليل قياسية للعناصر المعدنية المدروسة (Merck 1000 mg/l).

جمع العينات وتحضيرها:

تمّ جمع العينات المدروسة في ست جولات توزعت على مدى عام كامل بمعدل جولة واحدة كل شهرين وفق التواريخ التالية: 18\12\2006، 20\2\2007، 19\4\2007، 22\6\2007، 16\8\2007، 18\10\2007.

جمعت العينات المائية باستخدام جهاز قياس الملوحة حيث تم جمع ست عينات في كل طلعة عند قيم الملوحة التالية: S ≈ 0.2, 9, 16, 23, 30 & 37 ‰ . حفظت العينات المائية في عبوات من البولي ايتيلين (سعة 500 ml) مغسولة جيداً بحمض الآزوت (% 5) وبالماء المقطر.

تم قياس المتغيرات التالية: pH، أكسجين منحل ودرجة حرارة المياه، مباشرةً لجميع العينات المائية المأخوذة. كما تمّ فصل الطور المنحل عن الطور المعلّق بترشيح العينات المائية باستخدام ورق ترشيح (بفتحات تساوي 0.45µm) مغسول بحمض الآزوت الممدد ثمّ بالماء المقطر [4,5]. تم تجفيف ورق الترشيح مع المادة المعلّقة (المحتجزة) عند الدرجة 60°C حتى ثبات الوزن، وقيس وزنه بدقة ثم نُقل إلى أنبوب زجاجي وأضيف إليه 3 ml من حمض الآزوت المركز عالي النقاوة وسخن بلطف حتى تمام انحلال المعلّقات بعد ذلك أُكمِل الحجم إلى 25 ml بالماء المقطر وأصبح جاهزاً للتحليل. تمّ استخلاص العناصر المعدنية المدروسة من العينات المائية المرشحة باستخدام محلول (1%) APDC والكلوروفورم [6]. تمّ تحضير المحلول الشاهد (Blank) للطور المنحل بتسخين لطيف لـ 3 ml من حمض الآزوت المركز وإكمال الحجم إلى 25 ml بالماء المقطر. أما بالنسبة للطور المعلّق فقد تمّ تحضير المحلول الشاهد (Blank) بإجراء عملية التهضيم على ورقة ترشيح فارغة وبإتباع نفس الإجراءات التحليلية.

تحليل العينات:

تم تحليل العينات باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Varian 220) وبتقنيتي اللهب والفرن الغرافيتي. حلّلت جميع العناصر المعدنية في الطور المعلّق باستخدام تقنية اللهب (هواء – أستيلين)، أما العناصر المعدنية في الطور المنحل فقد تم تحليلها باستخدام تقنية اللهب للعناصر (Zn, Fe, Mn, Cr & Pb) وبتقنية الفرن الغرافيتي للعناصر (Cu, Cd & Ni). وتمّت معايرة القياسات باستخدام محاليل عيارية خارجية.

الجدول (1) الشروط الآلية المستخدمة في التذرية باللهب

العنصر المدروس	نوع المصباح	طول الموجة (nm)	شدة تيار المصباح (mA)	فتحة الشق (nm)	نوع اللهب
Cr	HCL	357.9	7	0.2	هواء– أستيلين
Zn	HCL	213.9	5	0.2	هواء– أستيلين
Fe	HCL	248.3	5	0.2	هواء– أستيلين
Pb	HCL	217	10	0.2	هواء– أستيلين
Mn	HCL	279.5	5	0.2	هواء– أستيلين

الجدول (2) الشروط الحرارية المستخدمة في التذرية الكهرحرارية

العنصر	المرحلة	درجة الحرارة	زمن التسخين (S)	سرعة تدفق الغاز (L/min)
Cd	تجفيف	120	10	3
	ترميد	250	5	3
	تحليل	1800	2	0
	تنظيف	1800	2	3
Cu	تجفيف	120	10	3
	ترميد	800	5	3
	تحليل	2300	2	0
	تنظيف	2300	2	3
Ni	تجفيف	120	10	3
	ترميد	800	5	3
	تحليل	2400	2	0
	تنظيف	2400	2	3

النتائج والمناقشة:

تغيرات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور المنحل:

يعدّ الطور المنحل للعناصر المعدنية من أهم الأطوار الثلاثة التي تتواجد فيها هذه العناصر (المنحل، المعلّق والرسوبي)، وذلك كون الطور المنحل هو الطور الذي تكون فيه الفعالية الكيميائية للعناصر المعدنية أكبر مما هي عليه في الأطوار الأخرى، فبعض المعادن تكون شديدة السمية في الطور المنحل وتفقد الكثير من أثرها السمي عند انتقالها إلى الطور المعلق أو الرسوبي [7].

بيّنت الدراسة تدرّج تراكيز العناصر المعدنية حسب أهميتها في الطور المنحل وفق الترتيب التالي:

عند الملوحة (PSU) 0.2: Zn > Cr > Fe > Pb > Mn > Cu > Cd > Ni

عند الملوحة (PSU) 37: Zn > Cr > Pb > Fe > Mn > Ni > Cu > Cd

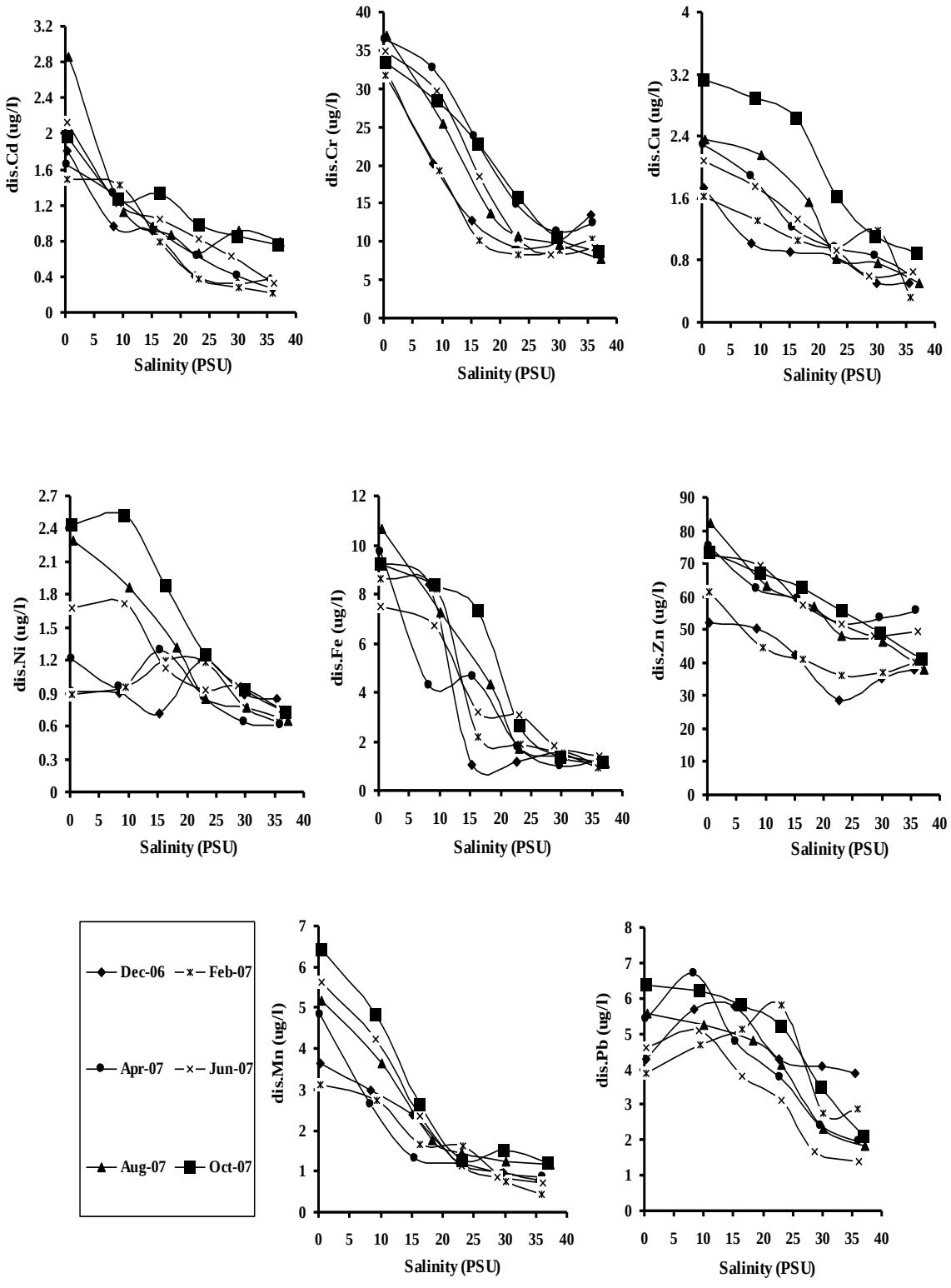
تراوحت تراكيز العناصر المدروسة في الطور المنحل في جميع العينات المدروسة ضمن المجالات التالية:

العنصر	Cu	Cr	Cd	Zn	Fe	Ni	Pb	Mn
مجال التركيز	0.33-3.14 µg/l	7.8-37 µg/l	0.22-2.87 µg/l	28-82 µg/l	0.96-10.7 µg/l	0.62-2.44 µg/l	1.4-6.4 µg/l	0.45-6.43 µg/l

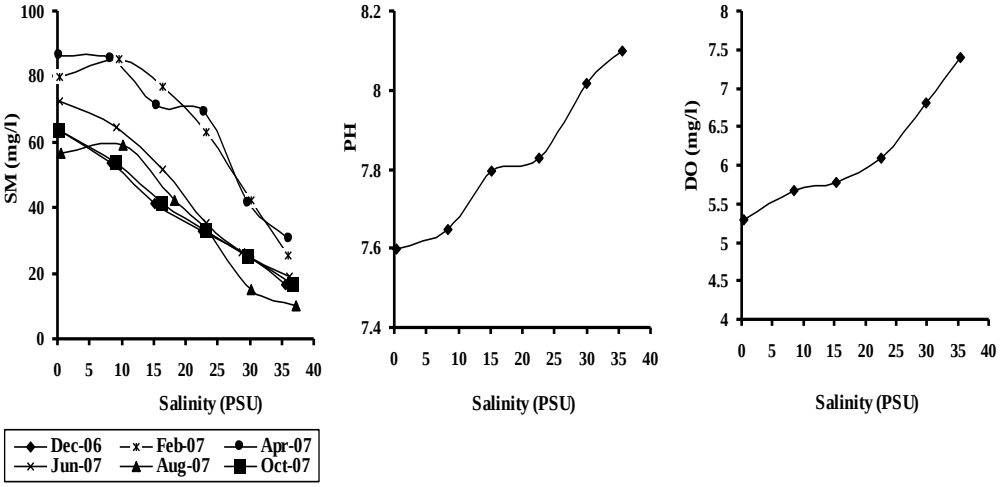
1- تغيرات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور المنحل مع الملوحة:

يشير توزع العناصر المدروسة في الطور المنحل في منطقة مصب النهر إلى تناقص تراكيز هذه العناصر عموماً عند الانتقال من المياه النهرية العذبة إلى المياه البحرية عالية الملوحة، ويظهر الشكل (1) تغيرات تراكيز هذه العناصر في الطور المنحل بدلالة تغيرات الملوحة خلال الطلعات الستة لجميع العناصر المدروسة وعلى مدى عام كامل.

يكون هذا التناقص في حالتي الحديد والمنغنيز شديداً، الأمر الذي يمكن تفسيره بحدوث ترسيب سريع لأكاسيد وهيدروكسيدات هذين المعدنين. تشير قياسات الـ pH في منطقة المصب، وكما هو متوقع، إلى زيادة القلوية مع زيادة الملوحة (شكل 2)، أي عند الانتقال من النهر إلى الوسط البحري (من القيمة 7.8 في مياه النهر إلى القيمة 8.1 في مياه البحر المجاورة)، أي أن العناصر المعدنية تنتقل وعلى اختلاف أشكالها من وسط ضعيف القلوية إلى وسط أكثر قلوية، وبما أن انحلالية Fe و Mn تكون أكبر في الأوساط الأقل قلوية وتتناقص مع زيادة القلوية [8, 9]، فإن تناقص تركيز هذين العنصرين في الطور المنحل مع زيادة الملوحة يمكن تفسيره بارتفاع قلوية المياه. يكون هذا التناقص تدريجياً وأقل حدّة مع زيادة الملوحة في حالة العناصر الأخرى:Cu, Cr, Cd, Zn, Ni & Pb، وذلك يمكن أن يعود لسببين رئيسين: الأول زيادة قيمة pH المحلول مما يؤدي إلى خفض انحلالية هذه العناصر وتناقص تركيزها في الطور المنحل، والسبب الثاني هو إمكانية حدوث ترسيب مشترك لهذه العناصر المعدنية مع كل من هيدروكسيدات الحديد والمنغنيز [10]. كذلك فإن الانتقال من المياه العذبة إلى المياه المالحة يترافق عادةً بتناقص في تركيز المادة العضوية المنحلة، مما يؤدي غالباً إلى تناقص في تراكيز العناصر المعدنية في الطور المنحل التي يكون قسماً هاماً منها مرتبطاً بالمادة العضوية المنحلة. يوضح الشكل (2) ازدياد تراكيز الأكسجين المنحل في المياه عند الانتقال من المياه النهرية إلى مياه البحر، مما يشير إلى قدرة أكبر للوسط على أكسدة الشوارد المعدنية (مثل: Fe & Mn) من درجات أكسدة منخفضة إلى درجة أكسدة أعلى مما يؤدي إلى خفض انحلاليتها، وبالتالي تناقص تركيزها في الطور المنحل [11].



الشكل (1) تغيرات تراكيز العناصر المدروسة في الطور المنحل (µg/l) بدلالة ملوحة المياه (PSU) في مياه مصب نهر الكبير الشمالي، خلال الفترة بين شهر كانون الأول 2006 وشهر تشرين الأول 2007.



الشكل (2) تغيرات الأكسجين المنحل (mg/l)، والـ pH بدلالة الملوحة في مياه مصب نهر الكبير الشمالي، خلال شهر كانون الأول 2006.

الشكل (3) تغيرات تراكيز المواد المعلّقة (mg/l) بدلالة الملوحة في مياه مصب نهر الكبير الشمالي، خلال فترة الدراسة.

2- التغيرات السنوية لتراكيز العناصر المعدنية في الطور المنحل

يبين الشكل (1) ارتفاع معدّلات تراكيز العناصر المعدنية في الطور المنحل في فصل الصيف بالمقارنة مع فصل الشتاء، وهذا الأمر عائد إلى انخفاض مستوى المياه المتدفقة في النهر وبالتالي فإن عامل تمديد المخلفات السائلة الواصلة إلى النهر يكون أقل بالمقارنة مع فصل الشتاء (حيث يكون مستوى المياه المتدفقة أعلى). كذلك فإن انخفاض عكارة المياه في الصيف، يدل على انخفاض كمية المادة المعلّقة القادرة على امتزاز العناصر المعدنية على سطحها حيث تملك هذه العناصر عموماً ألفة عالية للامتزاز على سطح المواد المعلّقة.

هنالك عامل آخر يمكن أن يتحكم في تركيز العناصر المعدنية في الطور المنحل وهو انخفاض كمية الأكسجين المنحل في المياه صيفاً، وهذا الانخفاض لا ينتج فقط عن ارتفاع درجات الحرارة وإنما ينتج أيضاً عن زيادة معدّل تحلل المادة العضوية وزيادة نشاط البكتيريا التي تستهلك كميات كبيرة من الأكسجين المنحل في العمود المائي صيفاً، مما يؤدي إلى ارتفاع تركيز العناصر المعدنية في الطور المنحل بسبب بقاء العناصر المعدنية في درجات أكسدتها الدنيا، وهذا ينطبق بشكل خاص على عنصري الحديد والمنغنيز [12, 13].

تغيرات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور المعلّق

توزعت العناصر المعدنية المدروسة وفق متوسط تراكيزها في الطور المعلق وفق الترتيب التالي:

عند الملوحة (PSU) 0.2 : Fe > Mn > Zn > Pb > Cd > Ni > Cr > Cu

عند الملوحة (PSU) 37 : Fe > Mn > Zn > Cd > Ni > Cr > Pb > Cu

وكانت مجالات تراكيز هذه العناصر في الطور المعلّق (µg/l) كما يلي :

العنصر	Cu	Cr	Cd	Zn	Fe	Ni	Pb	Mn
مجال التركيز	0.02-2.6 µg/l	0.07-3.35 µg/l	0.29-8.44 µg/l	0.13-19.8 µg/l	15.9-791 µg/l	0.04-4.79 µg/l	0.03-12.6 µg/l	0.1-32.7 µg/l

تنتقل معظم العناصر المعدنية في العمود المائي بواسطة الطور المعلّق بينما ينتقل قسم قليل منها بالشكل المنحل، والسبب هو قدرة المواد المعلّقة على امتزاز المعادن وتشكيل المعقدات معها[14]. يحتوي الطور المعلّق على غرويات ورواسب ومواد جزيئية معلّقة تطفو ضمن المحلول، وتزداد كمية المواد المعلّقة بزيادة تدفق المياه ونشاطها البيولوجي الأولي، ولذلك تزداد تراكيز المواد المعلقة شتاءً عما هي عليه عادةً صيفاً [15].

1- تغيرات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور المعلّق مع الملوحة:

يبين الشكل (4) العلاقة بين تركيز العناصر المعدنية في الطور المعلق والملوحة، حيث يلاحظ وجود تناقص في التراكيز عند زيادة الملوحة، وهذا التناقص في التراكيز عائد بشكل رئيسي إلى عملية تجمع المواد المعلقة وترسبها عند زيادة الملوحة (flocculation) ، وهذه العملية تحدث بنسبة كبيرة في المناطق ذات الملوحات المنخفضة عند تلاقي المياه النهرية مع المياه البحرية. وسبب هذه الظاهرة زيادة القوة الشاردية للمحلول التي تؤدي إلى تحول المواد المعلقة إلى شكل صوفي ومن ثم تتجمع وتترسب [16]، وبالتالي فإن العناصر المعدنية في الطور المعلق و الممتزة على سطح المواد المعلقة تُزال من المحلول بواسطة هذه العملية ، كما أن انخفاض تركيز المادة العضوية الجزيئية القادرة على امتزاز العناصر المعدنية عند زيادة الملوحة يؤدي إلى خفض تركيز العناصر المعدنية في الطور المعلق [17].

2- التغيرات السنوية لتراكيز العناصر المعدنية في الطور المعلق:

يرتبط تركيز العناصر المعدنية بالتغيرات الفصلية وتغيرات درجات الحرارة ارتباطاً وثيقاً ، ويبين الشكل (4) أن تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور المعلق تكون أعلى في فصل الشتاء وتنخفض عند الانتقال إلى فصل الصيف ، ويعود ذلك إلى عدة أسباب أهمها انخفاض مستوى المياه المتدفقة في النهر خلال فصل الصيف أما خلال فصل الشتاء فتكون غزارة مياه النهر كبيرة وتزداد كمية المواد المعلقة والتي تشكل سطحاً لأمتزاز العناصر المعدنية عليها [18]، كما أن عملية غسل الحوض الرافد بواسطة مياه السيول خلال الشتاء تؤدي لإضافة كميات من العناصر المعدنية إلى مياه المصب [19] .

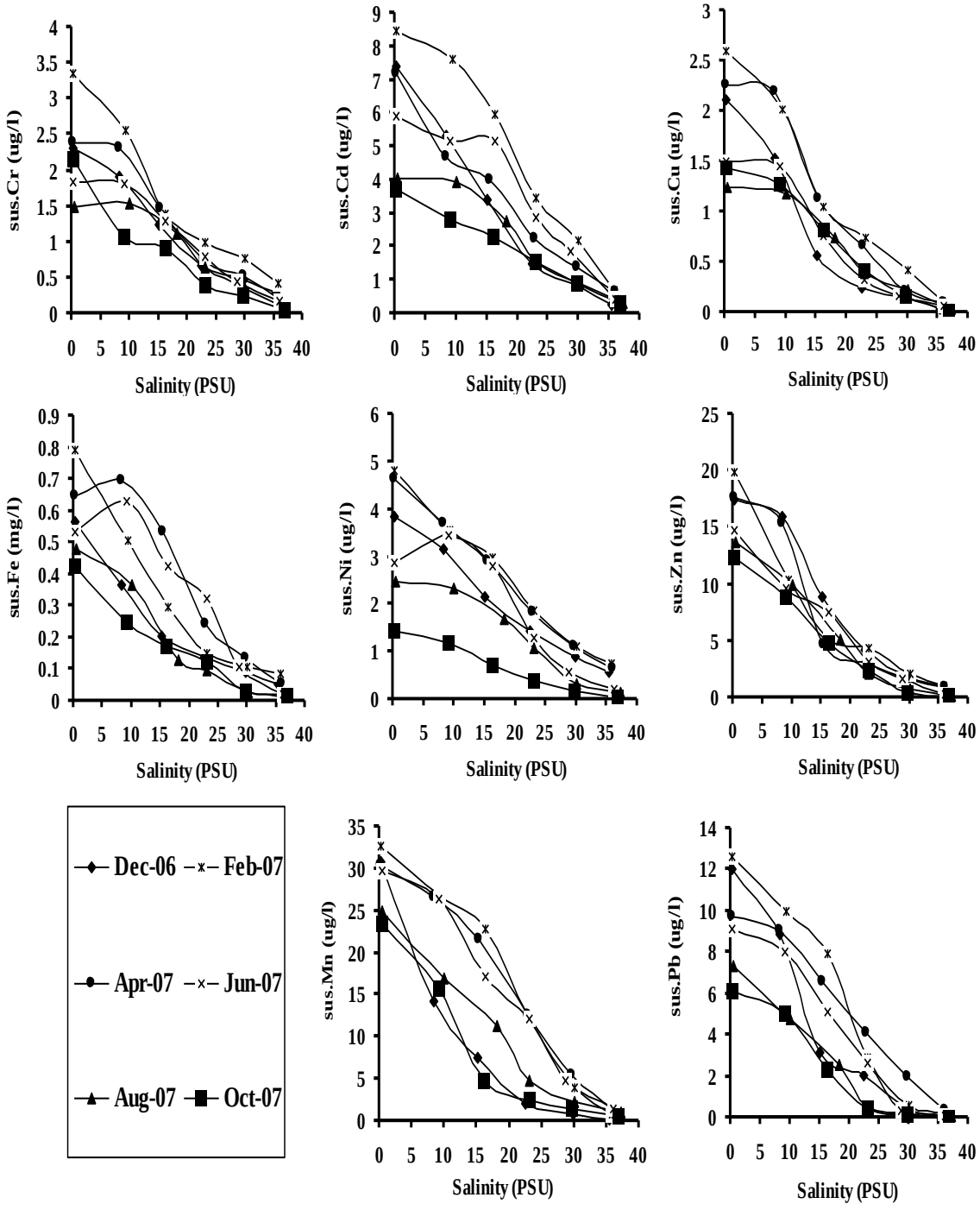
توزع العناصر المعدنية بين الطورين المنحل والمعلق:

1- العلاقة بين النسبة Dis.M / Tot.M مع الملوحة:

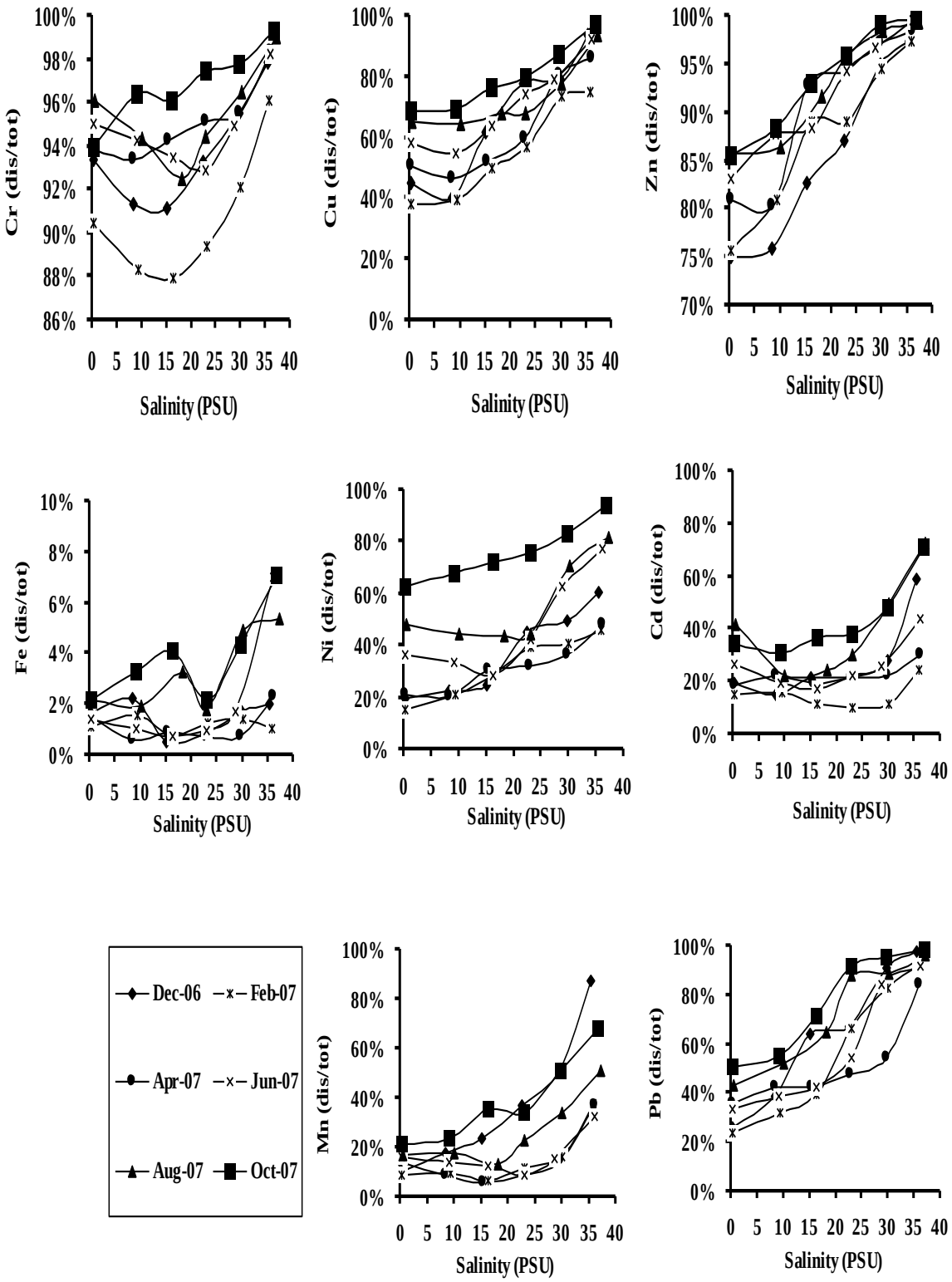
تراوحت نسبة الشكل المنحل لكلٍ من العناصر المدروسة إلى التركيز الإجمالي للعنصر وفق القيم التالية:

العنصر	Cu	Cr	Cd	Zn	Fe	Ni	Pb	Mn
النسبة	38-97 %	90-99 %	15-72 %	75-99 %	1-7 %	15-94 %	23-98 %	8-87 %

يبين الشكل (5) تغيرات نسبة تركيز العنصر في الطور المنحل إلى التركيز الكلي لكلٍ من العناصر المدروسة (تركيز العنصر في الطور المنحل / التركيز الكلي للعنصر) بدلالة الملوحة، حيث تشير النتائج إلى ارتفاع نسبة الشكل المنحل للعنصر مع زيادة الملوحة، أي يزداد التركيز المنحل للعناصر بالنسبة للتركيز الكلي (منحل + معلق) ويكون هو المسيطر في العمود المائي بالوسط البحري على حساب الطور المعلق، ويلاحظ أن نسبة الشكل المنحل للعنصر إلى تركيزه الإجمالي تكون ثابتة نسبياً عند درجات الملوحة المنخفضة ثم تزداد خطياً في المياه المالحة (اعتبارا من 25‰) باستثناء عنصر الزنك حيث تكون النسبة (dis/tot) Zn ثابتة نسبياً عند مجالات محدودة من أجل الملوحة (أقل من 10‰) .



الشكل (4) العلاقة بين تركيز العناصر المعدنية في الطور المعلق (µg/l) مع الملوحة (PSU) في مياه مصب نهر الكبير الشمالي، خلال الفترة من شهر كانون الأول 2006 ولغاية شهر تشرين الأول 2007.



الشكل (5) تغيرات النسبة Dis.M/Tot.M مع الملوحة في مياه مصب نهر الكبير الشمالي، خلال الفترة من شهر كانون الأول 2006 ولغاية شهر تشرين الأول 2007.

يلاحظ أيضا أن تغيرات النسبة السابقة مع الملوحة تكون بشكل أكبر عند القيم العالية للملوحة (> 30) بينما تكون قليلة التغير أو حتى متناقصة عند القيم المنخفضة للملوحة وهذا عائد إلى أنه عند القيم العالية للملوحة فان قسم كبير من العناصر المعدنية في الطور المعلق و الممتزة على سطح المواد المعلقة تكون قد أُزيلت من العمود المائي بواسطة عملية التجميع و الترسيب للمواد المعلقة و بالتالي فإن عملية إزالة العناصر المعدنية في الطور المعلق تكون أكبر من عملية إزالة العناصر المعدنية في الطور المنحل وهذا يؤدي إلى ارتفاع نسبة العناصر في الطور المنحل . ومن الملاحظ أيضا من خلال الشكل (5) أن النسبة (تركيز منحل / تركيز كلي) تكون أكبر خلال أشهر الصيف وتنخفض خلال أشهر الشتاء، وهذا مرتبط بزيادة تراكيز العناصر في الطور المنحل خلال فصل الصيف.

2- العلاقة بين النسبة Sus.M / Tot.M مع الملوحة

تراوحت نسبة الشكل المعلّق لكلٍ من العناصر المدروسة إلى التركيز الإجمالي للعنصر وفق القيم التالية:

العنصر	Cu	Cr	Cd	Zn	Fe	Ni	Pb	Mn
النسبة	2.5-61 %	0.6-9.5%	27-84 %	0.3-24 %	92-99 %	5-84 %	1.7-76 %	12-91 %

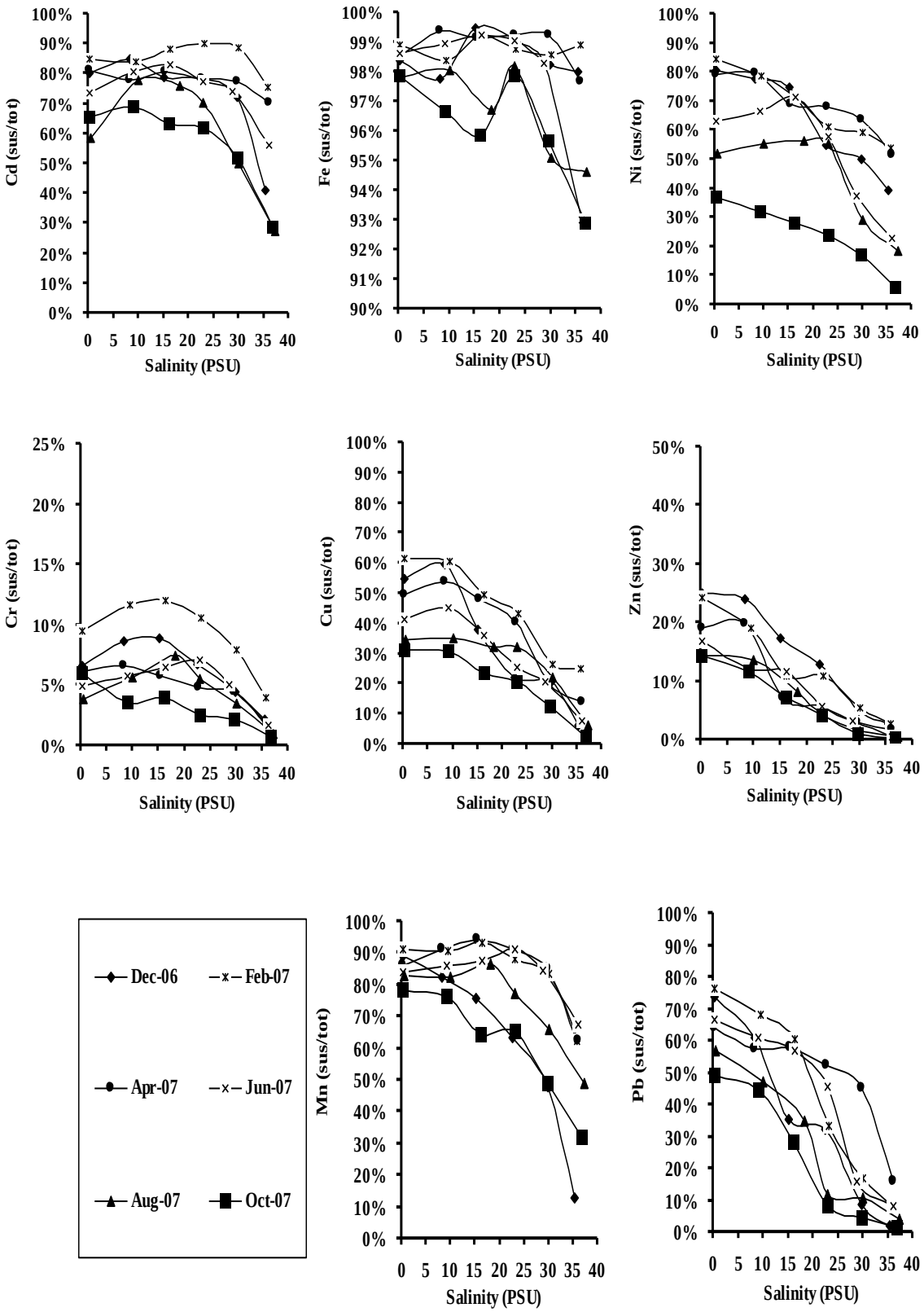
يبين الشكل (6) العلاقة بين نسبة (تركيز العنصر في الطور المعلق / التركيز الكلي للعنصر) للعناصر مع الملوحة، وتشير النتائج إلى أن النسبة تتناقص بشكل عام عند الانتقال من المياه النهرية إلى المياه البحرية (مع تزايد الملوحة) وذلك بسبب حدوث عمليات ترسيب سريعة للمواد المعلقة عند زيادة الملوحة مما يؤدي لانخفاض تركيز العناصر في الطور المعلق عند القيم العالية للملوحة بشكل أكبر مما هو عليه الحال عند التركيز المنحل للعناصر، وبالتالي تنخفض نسبة التركيز المعلق بالنسبة للتركيز الكلي بشكل أكبر. أما فيما يتعلق بتأثير الدور السنوية فنجد أن النسبة السابقة تكون أكبر في أشهر الشتاء منها في أشهر الصيف، وذلك بسبب زيادة تركيز العناصر في الطور المعلق خلال الشتاء نتيجة زيادة كمية المواد المعلقة المتدفقة مع مياه النهر.

3- العلاقة بين النسبة Sus.M/Tot.M مع تراكيز المواد المعلقة SM

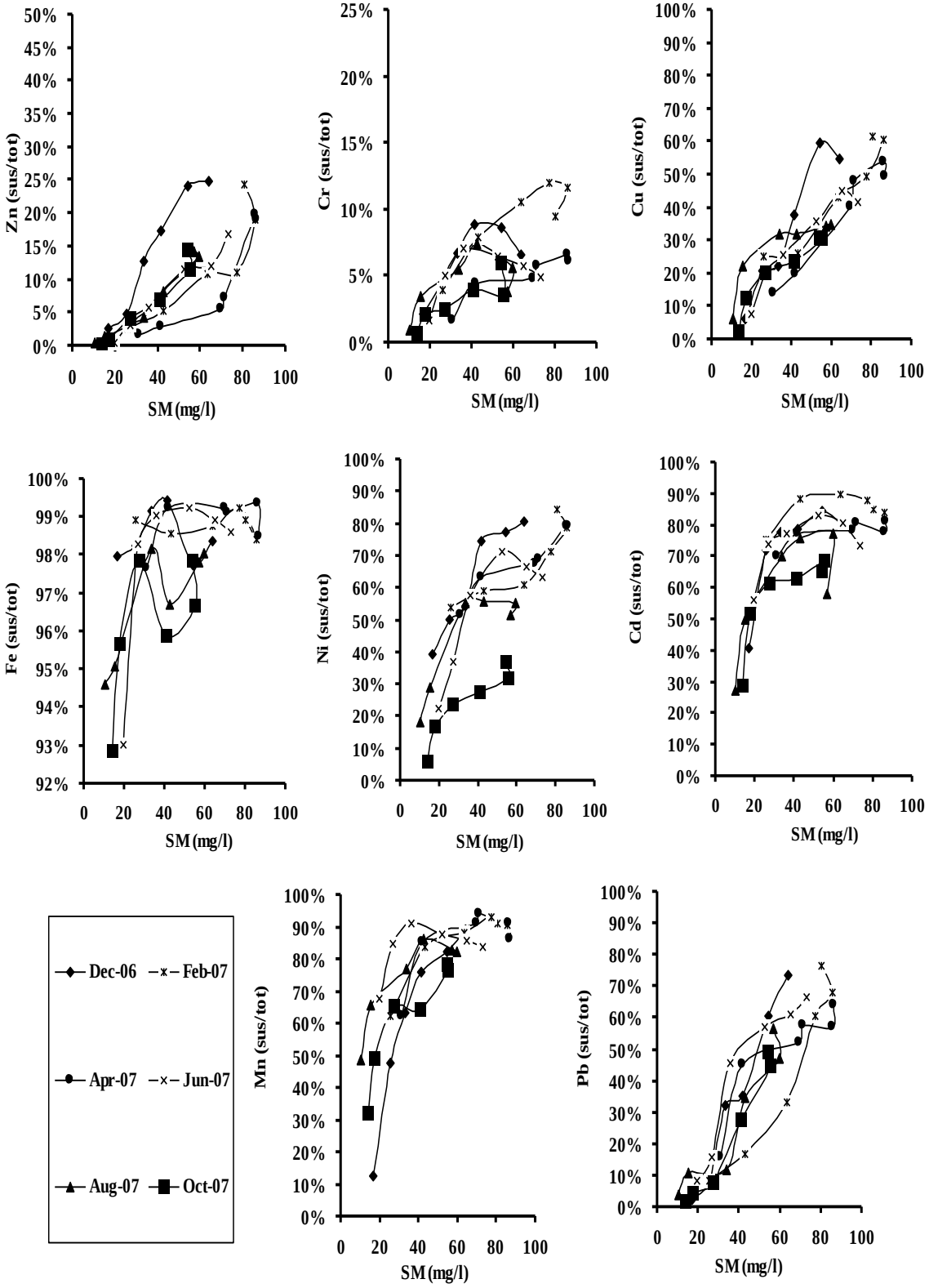
يبين الشكل (7) أن النسبة (تركيز العنصر في الطور المعلق معلق/التركيز الكلي للعنصر) للعناصر المعدنية المدروسة تزداد مع زيادة تراكيز المواد المعلقة في العمود المائي بسبب سيطرة الطور المعلق على حساب الطور المنحل، وتكون قيم النسبة السابقة أعلى خلال شهور الشتاء بسبب زيادة تدفق النهر وزيادة عكارة المياه. يلاحظ اختلاف نسبة العناصر المعدنية المدروسة في الطور المعلق باختلاف ألفة العنصر المدروس للمواد المعلقة حيث كانت النسبة السابقة للعناصر المعدنية المدروسة وفق الترتيب التالي:

$$Fe > Mn > Cd > Ni > Pb > Cu > Zn > Cr$$

من الترتيب السابق يتبين لنا أن عنصري الحديد والمنغنيز هما الأكثر ميلاً من بين العناصر المعدنية المدروسة للتواجد في الطور المعلق، ويتأثر تركيز العنصرين السابقين في الطور المعلق بشكل كبير بتراكيز المواد المعلقة حيث يلاحظ من الشكل (7) الزيادة الكبيرة في نسبة الطور المعلق للعنصرين السابقين مع زيادة تراكيز المواد المعلّقة.



الشكل (6) العلاقة بين النسبة Sus.M/Tot.M مع الملوحة في مياه مصب نهر الكبير الشمالي، خلال الفترة من شهر كانون الأول 2006 ولغاية شهر تشرين الأول 2007 .



الشكل (7) تغيرات النسبة Sus.M/Tot.M بدلالة تراكيز المواد المعلقة (mg/l) في مياه مصب نهر الكبير الشمالي، خلال الفترة من شهر كانون الأول 2006 ولغاية شهر تشرين الأول 2007.

الاستنتاجات والتوصيات:

1- يتناقص تركيز العناصر المعدنية في الطورين المنحل والمعلق عند دخولها منطقة المصب (مع تزايد الملوحة)، ويكون هذا التناقص في التركيز كبيراً عند عنصري الحديد والمنغنيز بينما يكون بشكل تدريجي عند بقية العناصر المعدنية.

2- تزداد قيمة الأكسجين المنحل في الماء على عكس ما هو متوقع عند الانتقال من المياه النهرية باتجاه المياه البحرية، مما يشير إلى تلوث المياه النهرية واستهلاك بعض الأكسجين المنحل في هذه المياه في أكسدة المخلفات العضوية الموجودة فيها.

3- تزداد قيمة الـ pH في الماء عند الانتقال من المياه النهرية باتجاه المياه البحرية، بشكل متوافق مع الخصائص الهيدرولوجية العامة للمياه النهرية والبحرية.

4- تزداد تراكيز العناصر المعدنية في الطور المنحل خلال فصل الصيف وتنخفض خلال فصل الشتاء.

5- تتناقص تراكيز العناصر المعدنية في الطور المعلق خلال فصل الصيف وتزداد خلال فصل الشتاء.

6- يساهم مصب نهر الكبير الشمالي في الحد من تلوث البيئة البحرية وذلك من خلال عمله كمصفاة تعمل على ترسيب وإزالة الملوثات المعدنية القادمة مع مياه النهر.

المراجع:

1- FRENCH, P. W. *Coastal and estuarine management,* Rout ledge, London. 1997, 251p.

2- HILL ، S . *speciation of trace metals in the environment* . Chemical Society Reviews . UK ، vol . 26 ، 1997 ، 291-298

3- DOBROWOLSKI ، R ; SKOWRONSKA ، M . *Distribution and environmental mobility of selected trace metals in the Zemborzyce Reservoir* . Polish journal of environmental studies . Poland ، vol . 10 ، N°. 5 ، 2001 ، 383-388

4- U.S. Environmental Protection Agency . *General procedure for analysis by atomic absorption* . U.S.A. ، 1983 ، 67-70 .

5- GUEGUEN ، C ; DOMINIK ، M . *Partition of metals in the Vistula River* . Lakes and Reservoirs Research . Switzerland ، vol . 5 ، N° . 2 ، 2000 ، 59-66 .

6 – HOWELL ، K ; TAPPIN ، A . *Colloidal metals in the Tamar estuary and their influence on metals fractionation by membrane filtration* . Environmental chemistry U.K ، vol . 3 ، N°. 3 ، 2006 ، 199-207 .

7- FERRER ، L ; ANDRADE ، S . *Environmental cadmium and lead concentration in the Bahia estuary* . Oceanologia . Argentina ، vol .42 ، N°. 4 ، 2000 ، 493-504 .

8- WEBSTER ، J.G . *Chemical Processes affecting Trace Metals Transport in the Waihou Estuary* . Marine and Freshwater Research . New Zealand ، vol .29 ، 1995 ، 539-553 .

9- BYRD ، J ; LEE ، K . *The Behavior of Trace Metals in The Geum Estuary ، Korea* . Estuary Research Federation . Korea ، vol .13 ، N°. 1 ، 1990 ، 8-13 .

10- KUWABARA ، J ; CHANG ، Y . *Trace Metals Associations in the Water Column of South Sanfrancisco Bay* . Estuary ، Coastal and Shelf Science . U.S.A ، N° . 28 ، 1989 ، 307-325 .

11- BREUER, E ; ALLER, R. G. *Trace Metals and Dissolved Organic Carbon in Peconic River Estuary*, U.S.A. 1999, vol . 22, N°. 3A, 603-615 .

12- UNCLES ، R . J ; STEPHENS ، A . *Seasonal cycling of estuarine sediment and contaminant* . JSTOR . U.K ، vol. 11 ، N°. 2 ، 1988 ، 108-116 .

13- LEVENT ، B ; AKBULUT ، M . *Effect of Temperature on the toxicity of Zink ، copper and lead to the freshwater amphipod gammarus* . Tubitak . Turkey ، vol. 2 ، N°.4 2000 ، 409-415 .

14- SAEEDI , M ; DANESHVAR , SH ; KARBASSI, A . R . *Role of riverine sediment and particulate matter in adsorption of heavy metals* , International Journal of Environmental Science and Technology , Iran , vol. 1, No. 1, 2004 , 135-140

15- EISMA, D. *Suspended matter in the aquatic environment,* Springer-Verlag, Germany. 1993, 315p.

16- MORRIS, A. W.. Removal of trace metals in the very low salinity region of the Tamar Estuary .England, The Science of the Total Environment, 49, 1986. 297-304.

17- SKVARLA, J . *Study on the Trace Metals Speciation in the Ruzin Reservoir Sediment* . Acta Montanistica Slovaca . Slovakia ، vol . 3 ، N°. 2 ، 1998 ، 177-182 .

18- FAIN, A.M.V; JAY, D.A; WILSON, D.J; ORTON, P.M; BAPTISTA, A.M., *Seasonal and tidal monthly patterns of particulate matter dynamics in the Columbia River estuary* , Estuaries , USA , vol . 24 , N , 5 , 2001 , 770-786.

19- CANTWELL،M; BURGESS ،R. *Metals-colloid partitioning in artificial interstitial waters of marine sediment* . SETAC journals . U.S.A ، vol. 20 ، N°. 11, 2420-2427 .