مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (30) العدد (4) 2008
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (30) No. (4) 2008

توزّع بعض العناصر المعدنية الثقيلة النذرة في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي

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

(تاريخ الإيداع 27 / 10 / 2008. قُبِل للنشر في 2008/12/17)

□ الملخّص □

نستعرض في دراستنا هذه توزّع بعض العناصر المعدنية الثقيلة (Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Zn & Pb) في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي وأهم العوامل المؤثرة عليه. تشير النتائج إلى تناقص شديد لتراكيز عنصري النحاس والمنغنيز في الطور الرسوبي مع الانتقال من القطاع النهري إلى القطاع البحري من المصب (مع تزايد الملوحة)، في حين يكون هذا التناقص متفاوت بالنسبة لبقية العناصر؛ كما كانت التراكيز المسجلة للعناصر المدروسة في الطور الرسوبي أكبر في فصل الصيف بالمقارنة مع فصل الشتاء.

كما أشارت النتائج أيضاً إلى وجود علاقة ارتباط جيدة بين تغيرات تركيز عنصر الرصاص مع تغيرات تراكيز بقية العناصر، كما لوحظ وجود تشابه في سلوك العناصر (Cr, Cu, Fe, Mn, Pb & Zn) من حيث تغيرات تراكيزها عند الانتقال من القطاع النهري إلى القطاع البحري من المصب.

الكلمات المفتاحية: سلوك بعض العناصر المعدنية الثقيلة النذرة، الطور الرسوبي، مصب نهر الكبير الشمالي

*باحث – 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.
ملاحظة: تمّ تنفيذ هذه الدراسة في المعهد العالي للبحوث البحرية بجامعة تشرين.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (30) العدد (4) 2008
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (30) No. (4) 2008

Distribution of Some Traces of Heavy Metals in AL-KABEER AL-SHEMALY Estuarine Sediments

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

(Received 27 / 10 / 2008. Accepted 17/12/2008)

□ ABSTRACT □

We study in this paper the distribution of some traces of heavy metals (Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Zn & Pb) in the sedimentary phase of Al-Kabeer Al-Shemaly river estuary, and the principal factors affecting this distribution. Our results show a large decrease of sedimentary Cu and Mn with transition from river sector to marine sector of estuary zone (with increasing salinity), while this decrease is disparate for other metals. Sedimentary concentrations of metals were higher in summer than in winter. The results confirm a good correlation between Pb concentrations and other metals concentrations. On the other hand, there was a similarity in the behavior of (Cr, Cu, Fe, Mn, Pb & Zn) with transition from river sector to marine sector of estuary zone.

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

* **Researcher, High Institute of Marine Research & Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.**
** **Assistant Professor, Department of Marine Chemistry, High Institute of Marine Research, Tishreen University, Lattakia, Syria**
*** **Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria**

مقدمة:

تتميز مصبات الأنهار بخصائصها الفيزيائية والكيميائية المعقدة والتبدّلات الحدّية لصفاتها الهيدروكيميائية في منطقة التدرّج الملوحي التي يتم فيها اختلاط المياه النهرية العذبة مع المياه البحرية المالحة؛ ولذلك فهي تعتبر من أكثر الأنظمة المائية حركيةً وتعقيداً [1]، وتلعب الرسوبيات دوراً هاماً في العمليات البيوجيوكيميائية التي تجري ضمن مصبات الأنهار، كما أنها تعتبر خزاناً تتجمع فيه العديد من الملوثات العضوية واللاعضوية التي تدخل منطقة المصب، وتكون جزئياً مسؤولةً عن تنظيم التوازنات القائمة بين هذه الملوثات [2]. تتألف الرسوبيات من مزيج معقد يحتوي على خليط مكوّن بشكل أساسي من أكاسيد المعادن والمواد العضوية وبعض الكباريت والكربونات، وهي تتمتع بسعة عالية للتبادل الشاردي وبمساحة سطحية كبيرة لعملية الادمصاص [3].

تصنّف العناصر المعدنية الثقيلة ونظراً لخواصها التراكمية في البيئة ولآثارها السامة ضمن مجموعة الجزيئات السامة الثابتة PTS (Persistent Toxic Substances)، وهي تعتبر من أهم الملوثات اللاعضوية في مصبات الأنهار بسبب تأثيراتها السمية المباشرة على الإنسان وتراكمها الحيوي في الكائنات الحية [4]، ويعتبر توزع العناصر المعدنية في الرسوبيات القاعية مؤشراً هاماً لدراسة مجال التلوث البيئي، فالرسوبيات لا تؤمن فقط مؤشر لنوعية المياه الساحلية، ولكن تؤمن أيضا معلومات هامة عن انتقال ومصير الملوثات [5]. تخضع الرسوبيات ضمن مصبات الأنهار لتغيرات عديدة في تركيبها وذلك بسبب وجود منطقة التدرّج الملوحي وما يرافقها من تغيرات حدّية في قيم الـ pH والأكسجين المنحل والملوحة وغيرها على طول المصب، ولهذا فان تراكيز العناصر المعدنية وتوزعها ضمن الرسوبيات يختلف أيضا تبعا لهذه التغيرات [6-8].

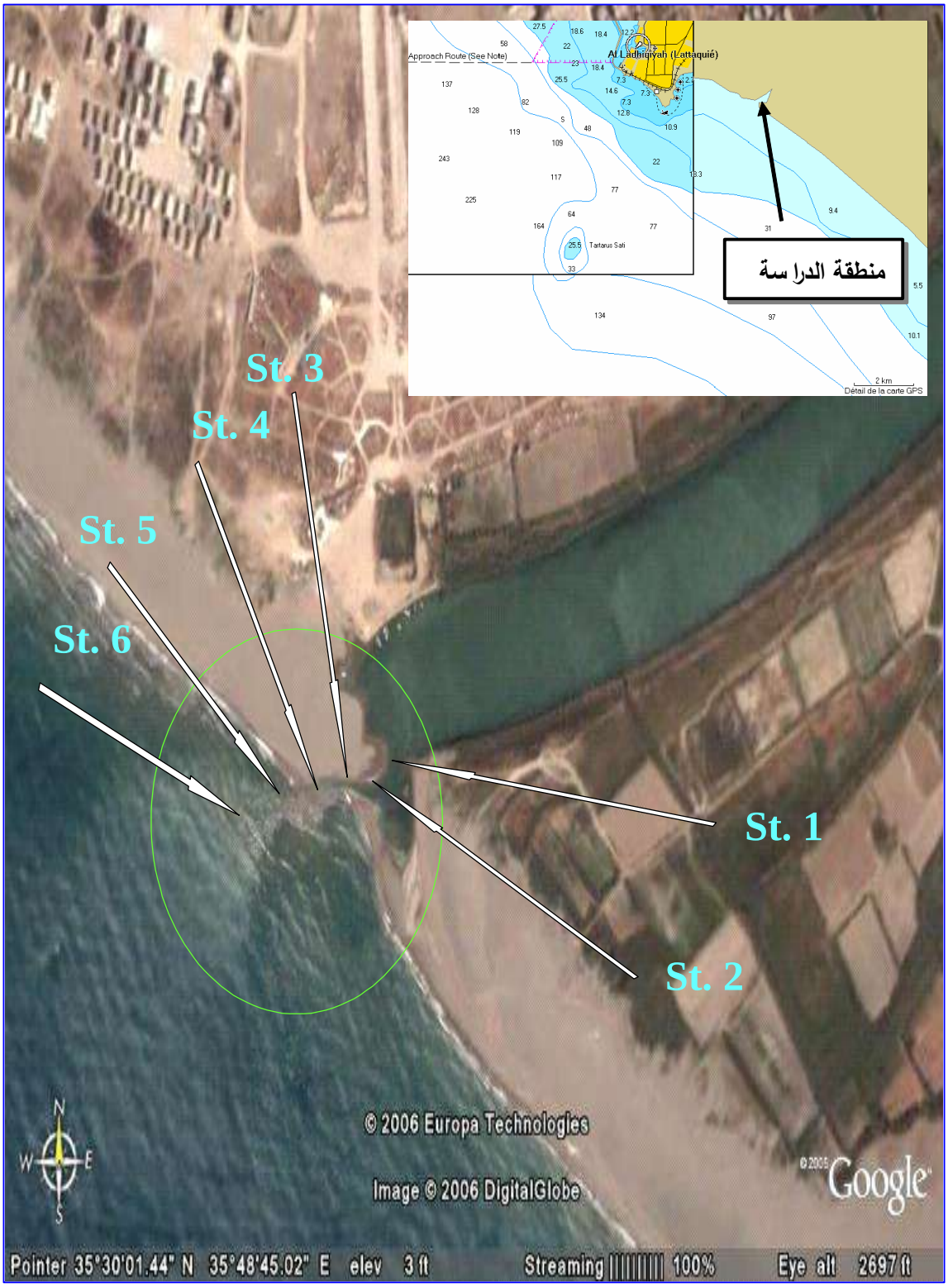
يعتبر نهر الكبير الشمالي من أهم أنهار الساحل السوري، وهو يحتضن بالقرب من مصبه الكثير من الفعاليات الاقتصادية (صناعية، غذائية، تحويلية، ...)، مما يتطلب إجراء العديد من الدراسات الهادفة إلى تحديد آثار هذه الفعاليات على النظام البيئي في منطقتي النهر والمصب. وتكمن أهمية هذه الدراسة في رصد سلوك بعض العناصر المعدنية الثقيلة النذرة ضمن رسوبيات منطقة مصب نهر الكبير الشمالي بهدف تقييم الدور الذي يقوم به المصب في حجز الملوثات المعدنية ومنع وصولها إلى البيئة البحرية.

أهداف البحث وأهميته:

1- دراسة توزع بعض العناصر المعدنية الثقيلة النذرة (Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Zn, Ni & Pb) في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي.

2- دراسة تأثير الدورة الفصلية على توزّع العناصر المدروسة.

3- مقارنة سلوك العناصر المعدنية المدروسة بين بعضها البعض وتحديد أهم العوامل المؤثرة عليه.



الشكل (1) مخطط جغرافي لمنطقة مصب نهر الكبير الشمالي مع مواقع أخذ العينات الرسوبية

طرائق البحث ومواده:

1- مناطق الدراسة:

شملت الدراسة منطقة مصب نهر الكبير الشمالي الواقعة في القسم الجنوبي لشاطئ مدينة اللاذقية من القطاع النهري في منطقة المصب وصولاً إلى البحر. وقد تم تحديد ست نقاط أعتيان ثابتة في منطقة مصب النهر الكبير الشمالي وذلك من أجل جمع العينات الرسوبية، امتدت هذه النقاط من المنطقة النهرية وصولاً إلى المنطقة البحرية من المصب (شكل 1)، وهي على النحو التالي:

(St. 1) : تبعد حوالي 400 m عن الشريط الساحلي وهي نقطة نهرية.

(St. 2) : تبعد حوالي 300 m عن الشريط الساحلي.

(St. 3) : تبعد حوالي 200 m عن الشريط الساحلي.

(St. 4) : تبعد حوالي 100 m عن الشريط الساحلي.

(St. 5) : تقع على الشريط الساحلي .

(St. 6) : تبعد حوالي 100 m ضمن البحر.

2- الأجهزة والمواد المستخدمة في البحث

2-1- الأجهزة المستخدمة:

- جهاز امتصاص ذري (Varian 220).
- أدوات مخبرية مختلفة.

2-2- المواد الكيميائية المستخدمة :

- حمض الآزوت المركز عالي النقاوة.
- حمض كلور الماء المركز عالي النقاوة.
- ماء ثنائي التقطير.
- محاليل قياسية للعناصر المعدنية المدروسة (Merck 1000 mg/l).

3- جمع العينات وتحضيرها:

بدأت عملية جمع العينات في كانون الأول 2006 واستمرت لغاية تشرين الأول 2007 بمعدل طلعة كل شهرين ، حيث تم جمع ست عينات رسوبية في كل طلعة باستخدام أنابيب بلاستيكية من مادة البولي فنيل كلورايد (PVC) ومن عمق يتراوح بين (5-10 cm) من سطح الطور الرسوبي.

تمّ تحضير الأدوات الخاصة بعملية جمع العينات ومعالجتها وفق ما يلي [9]:

- غسل جيد بالماء والصابون ثم بالماء المقطر.
- نقع بحمض الآزوت (5%) لمدة 24 h.
- غسل بشكل جيد عدة مرات بالماء المقطر.

تمَّت عملية تهضيم العينات الرسوبية وفق الخطوات التالية:

1. تجفَّف العينة في فرن التجفيف عند الدرجة 105 C° حتى ثبات الوزن.
2. تبرد العينة في جو المختبر ضمن وعاء مغلق لمنع امتصاص الرطوبة.
3. تؤخذ كمية قدرها (0.5g) من العينة وتوضع في أنبوب التهضيم ويضاف لها 6 ml من الماء الملكي (3:1 v/v HCl : HNO_3) وتترك في جو المختبر لمدة ساعة.
4. توضع أنابيب التهضيم على حمام مائي قريب من درجة الغليان لمدة ثلاث ساعات، بعد ذلك تبرد العينات في جو المختبر ويكمل الحجم إلى 25 مل بالماء المقطر، ثم ترشّح العينات لفصل المواد المعلقة وغير المهضمة وتصبح جاهزة للتحليل.
5. يحضَّر المحلول الشاهد للعينات الرسوبية بوضع 6ml من الماء الملكي في أنبوب تهضيم، ثمّ يُسخّن على حمام مائي قريب من درجة الغليان لمدة ثلاث ساعات ويبرَّد ويكمل الحجم إلى 25 ml بالماء المقطر.

4- تحليل العينات:

تم تحليل العينات باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Varian 220) باستخدام تقنية اللهب (هواء – أستيلين). كما تمَّ استخدام محاليل عيارية خارجية وطريقة المنحني العياري في عملية معايرة القياسات. ويبين الجدول (1) الشروط الآلية المستخدمة في التذرية باللهب.

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
Cu	HCL	324.8	4	0.5	هواء– أستيلين
Cd	HCL	228.8	4	0.5	هواء– أستيلين
Ni	HCL	232	4	0.2	هواء– أستيلين

النتائج والمناقشة:

1- تغيرات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور الرسوبي

تشير نتائج الدراسة إلى ارتفاع تراكيز الحديد والمنغنيز والنيكل عموماً في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي مقارنةً مع بقية العناصر المعدنية المدروسة، بينما كانت تراكيز عنصري الكادميوم و النحاس هي الأقل وذلك في القطاعين النهري والبحري من المصب على التوالي. أما متوسط تراكيز العناصر المعدنية المدروسة حسب وجودها في الطور الرسوبي فكان وفق الترتيب التالي:

في القطاع النهري (Salinity ≤ 0.2 ‰): Fe > Mn > Ni > Cr > Zn > Pb > Cu > Cd

في القطاع البحري (Salinity ≥ 37 ‰): Fe > Ni > Mn > Cr > Zn > Pb > Cd > Cu

يعطي الجدول (2) مجالات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في رسوبيات منطقة الدراسة لمصب نهر الكبير الشمالي التي امتدت من القطاع النهري وصولاً إلى القطاع البحري من المصب:

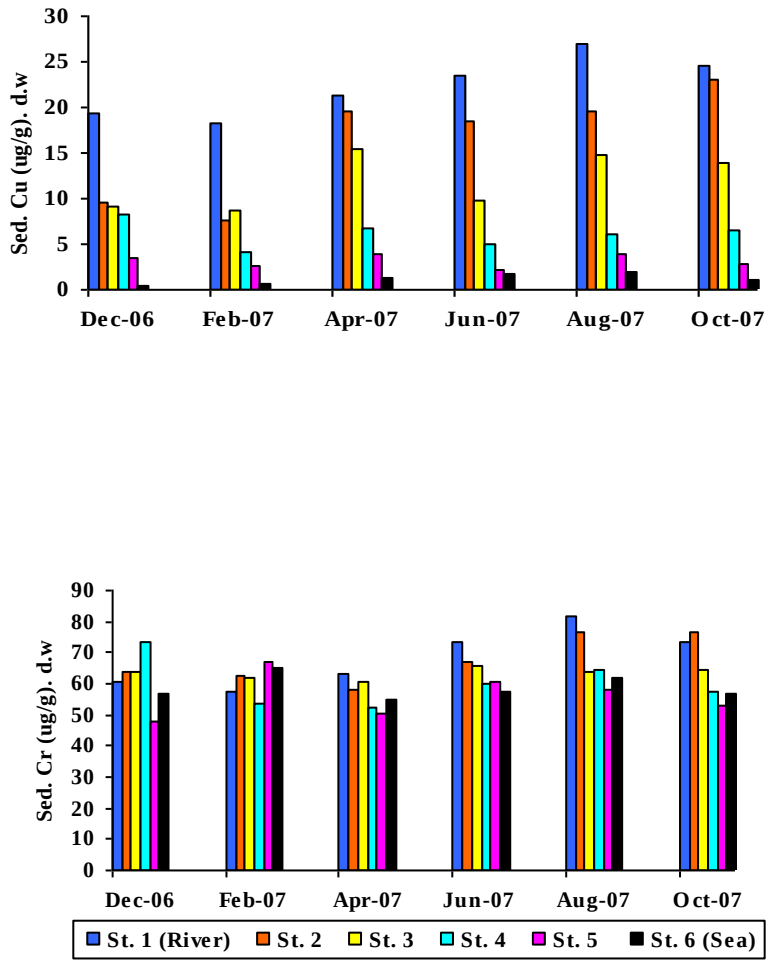
الجدول (2) مجالات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي

العنصر	Cu	Cr	Cd	Zn	Ni	Pb	Mn	Fe
مجال التركيز في الطور الرسوبي	0.2-26.9 µg/g	47.6-81.4 µg/g	2.38-5.6 µg/g	21.2-73.3 µg/g	213-362 µg/g	17.6-51.4 µg/g	210-592 µg/g	12.6-18.3 mg/g

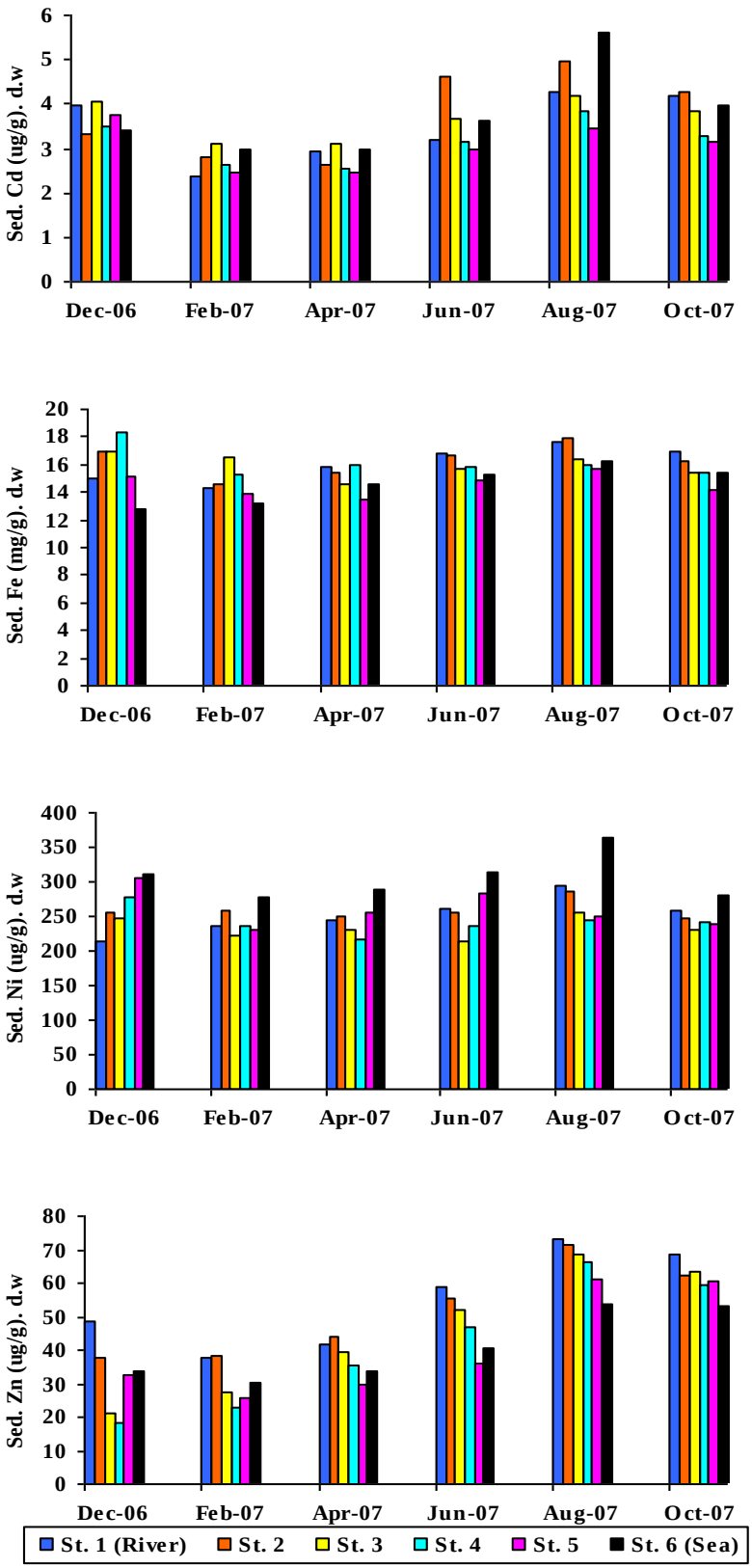
2- تغيرات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور الرسوبي مع الملوحة:

تشير النتائج إلى تناقص ملحوظ لتراكيز عنصري النحاس والمنغنيز في الطور الرسوبي وخلال جميع جولات الاعتيان عند الانتقال من الموقع (St. 1) إلى الموقع (St. 6) أي من القطاع النهري إلى القطاع البحري من المصب (شكل 2)، يمكن تفسير ارتفاع تراكيز عنصر النحاس بشكل خاص في الرسوبيات النهرية إلى احتواء هذه الرسوبيات على كميات كبيرة نسبياً من المواد العضوية مقارنةً مع الرسوبيات البحرية [10]، حيث يتميز النحاس بألفته العالية تجاه تلك المواد وقدرته الكبيرة على تشكيل معقدات عضوية معها [11]. بينما يلاحظ أن تغيرات التراكيز بالنسبة لبقية العناصر المدروسة تكون متفاوتة عند الانتقال من الموقع (St. 1) إلى الموقع (St. 6)؛ ففي حالة عنصري الكروم والزنك كان تناقص تركيزهما عند الانتقال من القطاع النهري إلى القطاع البحري من المصب واضحاً خلال الأشهر حزيران، آب وتشرين الأول، بينما كانت تغيرات تراكيزهما متفاوتة خلال بقية الأشهر؛ أما في حالة عنصر الحديد فيلاحظ وجود تقارب بشكل عام في قيم تركيزه عند الانتقال من الموقع (St. 1) إلى الموقع (St. 6) وذلك خلال جميع جولات الأعتيان، وهذا ربما عائد إلى غنى المنطقة المدروسة بشكل عام باكاسيد الحديد حيث لوحظ أن تركيز عنصر الحديد كان مرتفعاً في الرسوبيات النهرية والبحرية معاً؛ أما بالنسبة لعنصر الكادميوم يلاحظ تسجيل ارتفاع لقيم تركيزه في الموقع (St. 6) مقارنةً مع بعض المواقع الأخرى خلال بعض جولات الأعتيان وخصوصاً في شهر آب حيث تم تسجيل أعلى قيمة لتركيزه في الطور الرسوبي في ذلك الموقع؛ كذلك يلاحظ من الشكل (2) أن أعلى قيمة لتركيز عنصر النيكل في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي قد تم تسجيلها في الموقع (St. 6) خلال شهر آب أيضاً؛ وفي حالة عنصر الرصاص يلاحظ بشكل عام وجود تناقص في تراكيزه عند الانتقال من الموقع (St. 1) إلى الموقع (St. 5) خلال شهري آب وتشرين الأول ثم يزداد التركيز مجدداً عند الموقع (St. 6).

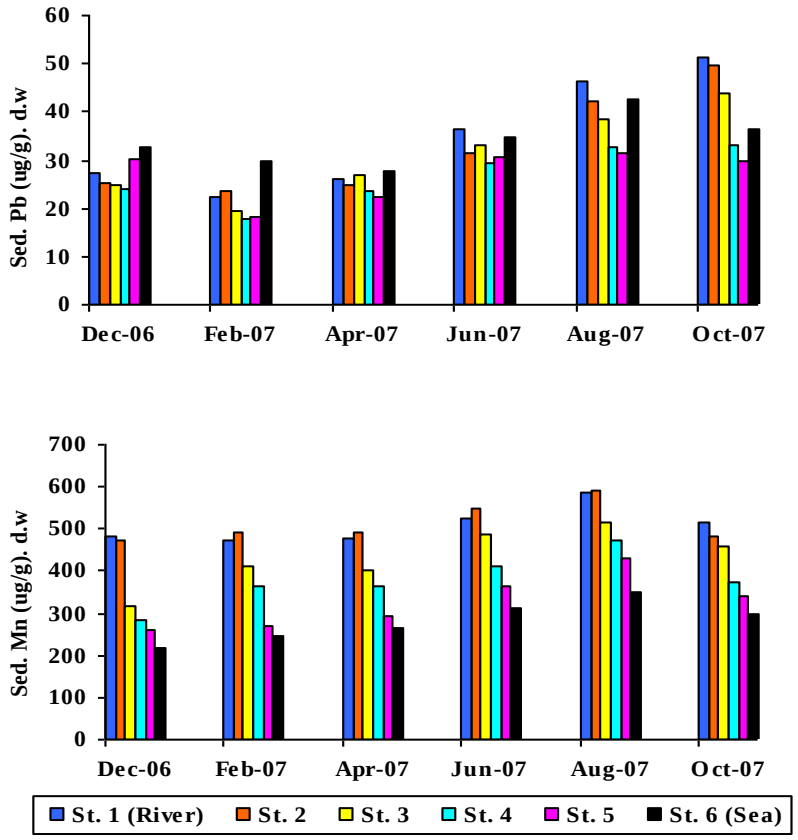
مما سبق نجد أن الاختلافات المكانية لتراكيز العناصر المعدنية المدروسة في منطقة مصب نهر الكبير الشمالي تكون واضحة بشكل كبير عند عنصري النحاس والمنغنيز، بينما تكون بشكل أقل عند بقية العناصر.



الشكل (2) تغيرات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور الرسوبي في مصب نهر الكبير الشمالي خلال الفترة من شهر 2006/12 ولغاية شهر 2007/10.



تابع الشكل (2) تغيرات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور الرسوبي في مصب نهر الكبير الشمالي خلال الفترة من شهر12/2006 ولغاية شهر 10/2007



تابع الشكل (2) تغيرات تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور الرسوبي في مصب نهر الكبير الشمالي
خلال الفترة من شهر 12/2006 ولغاية شهر 10/ 2007

3- التغيرات الفصلية لتراكيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي:

تلعب التغيرات الفصلية واختلاف درجات الحرارة دوراً مهماً في سلوك العناصر المعدنية وبالتالي تؤثر على توزعها في الرسوبيات القاعية. يبين الشكل (2) أن تراكيز العناصر المعدنية في الرسوبيات يكون بشكل عام أعلى خلال فصل الصيف، ويتناقص خلال فصل الشتاء، وهذا الاختلاف في التراكيز خلال الدورة الفصلية ربما يعود إلى تغير تدفق المياه النهرية الذي يكون أعلى في فصل الشتاء، وهذا الأمر يؤدي إلى تعرض الرسوبيات لعملية إعادة تعليق (resuspension) مما يؤدي لانتقال العناصر المعدنية الموجودة في الطور الرسوبي إلى الطور المعلّق ضمن العمود المائي. يكون مستوى تدفق النهر منخفضاً جداً خلال فصل الصيف، وتكون عملية إعادة تعليق الرسوبيات قليلة مما يؤدي لزيادة تركيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي. كما أن زيادة تراكيز العناصر المعدنية في الطور المنحل خلال فصل الصيف وارتفاع قيمة الـ pH يساعد في زيادة نسبة ادمصاص العناصر المعدنية على سطوح الأكاسيد المعدنية والمواد العضوية الموجودة في الطور الرسوبي [12, 13].

4- دراسة علاقة الارتباط بين تراكيز العناصر المدروسة في الطور الرسوبي:

يختلف سلوك وتوزع العناصر المعدنية في مصبات الأنهار تبعاً لطبيعة العنصر المدروس، ولكن يلاحظ أحيانا تشابه بعض العناصر بعضها مع البعض في سلوكها العام ويكون بينها تأثيرات متبادلة؛ لذلك تساعد دراسة علاقة الارتباط بين العناصر المعدنية في تصنيف العناصر المدروسة إلى مجموعات متشابهة سلوكياً وتعطي فكرة جيدة عن السلوك المشترك لبعض هذه العناصر. وبناءً عليه فقد تمت دراسة علاقة الارتباط بين تغيرات تراكيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي مع بعضها، حيث يبين الجدول (3) قيم معامل R الارتباط التي تم الحصول عليها من دراسة تلك التغيرات.

تشير النتائج إلى وجود علاقة ارتباط جيدة بين تغيرات تراكيز عنصر الرصاص وتراكيز العناصر الأخرى ($R > 0.37, n=36, P < 0.05$)، كما يلاحظ أيضاً وجود علاقة ارتباط جيدة بين تغيرات تراكيز العناصر (Cu, Cr, Zn, Fe, Pb & Mn) مع بعضها البعض ($R > 0.35, n=36, P <0.05$)، وهذا يشير لتشابه في سلوك تلك العناصر في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي.

الجدول (3) قيم معامل الارتباط R بين تراكيز العناصر المدروسة في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي (n=36)

	Cu	Cr	Cd	Zn	Fe	Ni	Pb	Mn
Cu	1							
Cr	0.65	1						
Cd	0.25	0.46	1					
Zn	0.5	0.43	0.58	1				
Fe	0.52	0.63	0.55	0.35	1			
Ni	0.26	0.05	0.46	0.03	0.04	1		
Pb	0.41	0.55	0.74	0.8	0.37	0.37	1	
Mn	0.82	0.57	0.32	0.68	0.56	0.3	0.4	1

الاستنتاجات والتوصيات:

1- تتناقص تراكيز عنصري النحاس والمنغنيز في الطور الرسوبي بشكل كبير عند الانتقال من القطاع النهري إلى القطاع البحري من مصب نهر الكبير الشمالي، بينما تكون تغيرات بقية العناصر متفاوتة.
2- تكون تراكيز العناصر المدروسة في الطور الرسوبي أعلى خلال فصل الصيف بينما تنخفض خلال فصل الشتاء.
3- ترتبط تغيرات تراكيز العناصر (Cu, Cr, Zn, Fe, Pb & Mn) مع بعضها بشكل جيد مما يشير لتشابه في سلوكها في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي.

المراجع:

[1] MORRIS, A.W., ALLEN, J.I., HOWLAND, R.J.M. & WOOD, R.G. *The estuary plume zone: source or sink for land-derived nutrient discharges?*. Estuarine, Coastal and Shelf Science. V, 40. 1995. p: 387-402.

[2] RODRIGO, A. G. *Surficial sediment-heavy metal associations in the Avon-Heathcote Estuary, New Zealand*. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research. V, 23. 1989. p: 255-262.

[3] GREEN-RUIZ, C; PAEZ-OSUNA, F & DE PABLO-GALAN, L. *Heavy metals and clay minerals in surface sediments from the Mazatlán Bay, Mexican subtropical Pacific coast*. Int. J. Environment and Pollution, V, 26. N, 1,2,3. 2006. p: 201-219.

[4] Tam, N.F.Y. & Wong,Y.S. *Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps*. Environmental Pollution, Vol, 110, 2000. pp: 195-205.

[5] GOLDBERG, B. D; GAMBLES, E; GRIFFIN, I. J & KOIDE, M. *Estuarine Coastal Mar. Sci*., v, 5. 1977. P: 549.

[6] HAKANSSON, K; KARLSSON, S & ALLARD, B. *Effects of pH on the accumulation and redistribution of metals in a polluted stream bed sediment*. Sci. Total Environ. V, 87/88,. 1989. P: 43.

[7] CALMANO W, AHLF W, FORSTNER U. *Exchange of heavy metals between sediment components and water*. In: Metal Speciation in the Environment. Broekaert J.A.C., Gucer S., Adams F. (Eds.), 1990. p: 503-522.

[8] MORRIS, A. W; BALE, A. J & HOWLAND, R. J. M. *Chemical variability in the Tamar Estuary, southwest England*. Estuar. Coast. Shelf. Sci. v, 14. 1982. P: 649-661.

[9] IAEA. *Laboratory Procedure Book*. Marine Environment Laboratory, Monaco. 2006. P: 45.

[10] SUSAN, L. *An introduction to marine biogeochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. 1992. p: 734.

[11] PAULSON, A. J; CURL, C. H & GENDRON, J. F. *Partitioning of Cu in estuarine waters. I. Partitioning in a poisoned system*. Marine Chemistry. V, 45. 1994. p: 67–80.

[12] BENJAMIN, M. M & LECKIE, J. O. Multiple-*site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide*. J. of Colloid and Interface Sc. V, 79. 1981 p: 209-221.

[13] ALAUXNEGREL, G; BEAUCAIRE, C; MICHARD, G; TOULHOAT, P & OUZOUNIAN, G. *Trace-metal behavior in natural granitic waters*. J. of Contaminant Hydrol. V, 13. 1993. p: 309-325