مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (36) العدد (2) 2014
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (36) No. (2) 2014

# دراسة التوزع الفصلي لبعض العناصر المعدنية الثقيلة في العمود الرسوبي والمياه المسامية في نهر الكبير الشمالي

**الدكتور غياث عباس***
**الدكتور محمد أسعد****
**منال الخطيب*****

**(تاريخ الإيداع 23 / 1 / 2014. قُبِل للنشر في 24 / 4 /2014)**

## □ ملخّص □

تم في هذه الدراسة تحديد تركيز كل من النحاس، الكروم، الكادميوم، الحديد، المنغنيز، النيكل، الزنك، الرصاص، الفاناديوم والكوبالت في بعض الأعمدة الرسوبية والمياه المسامية المستخرجة من مصب نهر الكبير الشمالي خلال أربعة فصول، وذلك باستخدام جهاز مطيافية الامتصاص الذري(AAS). قطعت الأعمدة إلى شرائح بسماكة2cm، واستخرج الماء المسامي في كل شريحة باستخدام التثفيل(7000دورة/دقيقة). أظهرت نتائج التحليل ارتفاع تركيز العناصر المعدنية المذكورة اعتباراً من الطبقة تحت السطحية وحتى عمق 4cm(طبقة أوكسجينية)، ثم انخفاض تركيزها في الشرائح الأعمق (تحت 4cm، نقصان بالأوكسجين). كان تركيز الحديد والمنغنيز مرتفعاًمن مرتبة ppm أما بقية العناصر فكان تركيزها أخفض نسبياً وهو من مرتبة ppb، لكن كان تركيز الكوبالت و الكادميوم والفاناديوم تركيزاً منخفضاً. لوحظ ازدياد تركيز جميع هذه العناصر في فصلي الربيع والصيف، مقارنة مع قيمها في الشتاء والخريف، وذلك بسبب تزايد الأنشطة البشرية من جهة وارتفاع درجة الحرارة من جهة أخرى، مما يؤدي إلى زيادة الأنشطة البكتيرية المؤدية إلى تحلل المواد العضوية التي قد تزيد من نسب هذه العناصر في المياه المسامية.

**الكلمات المفتاحية:** المياه المسامية، المعادن الثقيلة، العمود الرسوبي، مصب نهر الكبير الشمالي، مطيافية الامتصاص الذري(AAS).

* أستاذ مساعد– قسم تقانة الأغذية– كلية الهندسة التقنية– جامعة تشرين– طرطوس– سورية.
** مدرس–قسم الكيمياء البحرية– المعهد العالي للبحوث البحرية– جامعة تشرين– اللاذقية–سورية.
***طالبة دراسات عليا(ماجستير)– دراسات عليا–قسم الكيمياء البحرية–المعهد العالي للبحوث البحرية–جامعة تشرين– اللاذقية–سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (36) العدد (2) 2014
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (36) No. (2) 2014

# Seasonal distribution of some heavy metals in the sedimentary column and pore-water extracted from the estuary of Al-Kabeeralshemali river

**Dr .GhiathAbbasse***
**Dr. Mohamad Assad****
**Manal Alkhateeb*****

**(Received 23 / 1 / 2014. Accepted 24 / 4 /2014)**

## □ ABSTRACT □

In this study the concentration of (Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Zn , Pb ,V &Co) in some sedimentary columns and pore-water extracted from the estuary of Al-Kabeer alshemali river was determined during four seasons .the concentrations of these metals were determined using atomic absorption spectroscopy (AAS). The columns were cut into slices with 2cm of thickness ,the pore water at every slice was extracted using centrifugation (7000 r/min).the results showed that the concentration increased from surface(deep=0cm, rich of $O_2$) up to the 4cm of deep ,then the concentration decreased in deeper slices (down of 4cm,deficiency of $O_2$) and the concentration of Fe and Mn from high ranking ppm. The rest of the items were relatively lower ranking ppb, but Co, Cd and V were low. meat increased the concentration of all these elements in the spring and summer, compared with the values in the winter and autumn, due to increasing human activities on the one hand and the high temperature on the other hand, leading to increased activities of bacterial that leads to the decomposition of organic material that may increase the ratios of these elements in the pore water.

**Keywords:** Porous Water, Trace Metals, Sedimentary Column,Al-kabeer Al-Shimali River Estuary, Atomic Absorption Spectro scopy (AAS).

*Assistant Professor, food Technical engineering department, Tishreen University, Tartous ,Syria.
**Assistant Professor, marine Chemistry department, higher institute of marine research, Tishreen University,Latakia,Syria
***Postgraduate student, marine Chemistry, department, higher institute of marine research, TishreenUniversity,Latakia,Syria.

## مقدمة:

يعرف المصب بأنه ذراع بحري يمتد داخل جسم النهر [1] ،وهويمثل مسطّحاً مائياً ساحلياً يصل بين النهر والبحر، تنتج مياهه من مزج المياه العذبة مع المياه المالحة بنسب متغيرة [2]. إذ تعد المصبات من المناطق الهامة جداً من الناحية البيولوجية لغناها بأنواع مختلفة من النباتات والحيوانات التي تعيش في بيئة المصبات ولكونها موقعا هاماً لمختلف الأنشطة البشرية[3]، وهو يتميز بوصول كميات مرتفعة – نسبياً– من الملوثات السامة الناتجة عن التجمعات السكانية وعمليات التصريف الصناعية،والبشرية والزراعية. تتعرض هذه النظم البيئية أكثر من غيرها إلى مشاكل التلوث [4]. تعرف المياه المسامية بأنها المياه المحتبسة ضمن الدقائق الصلبة من رسوبيات الجسيمات المعلقة، والفراغات المسامية في المواد الصلبة والرسوبيات البحرية .تتشكل المياه المسامية عن طريق توضعها بين جزيئات المواد المترسبة، والمرافقة لتغير وتبدل بعض الخواص الفيزوكيميائية لوسط الترسيب وكذلك بتفكك المواد العضوية وذوبانها. إذ تتعرض المواد المحتوية على المعادن الموجودة في الرسوبيات وفي المياه المسامية لمجموعة من التحولات كالترسيب والذوبان التي تؤدي إلى تغير في تركيز هذه المكونات بتابعية العمق والابتعاد عن السطح[5]. يعود أهم العوامل التي تضبط كيمياء المياه المسامية إلى المساهمات النهرية، والإرجاع البكتيري للكبريتات، وتفاعلات التوازن مع مختلف المعادن في الطور الرسوبي،والرياح وحركة المد والجزر، وهي عوامل تسبب اختلافاً في تنوع الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية للعناصر النزرة[6]. تسمح مسامية المياه بانتشار العناصر المعدنية مع حدوث تحولات فيزيائية وكيميائية وبيولوجية وتحريرها في النهاية في المياه السطحية وهذا يلعب دوراً مهماً من الناحية البيئية [7]. تعد العناصر المعدنية الثقيلة من أهم الملوثات اللاعضوية في مصبات الأنهار بسبب تأثيراتها السمية المباشرة على الإنسان، و دراستها هامة بسبب قدرتها على تلويث البيئة المحيطة من خلال سميتها، وتراكمها في الكائنات الحية وقدرتها على التنقل والثبات في البيئة [8]. لذا تركز في هذه الدراسة الاهتمام على تحديد تركيز الملوثات المعدنية بدءا من مرحلة دخولها المصب إلى مرحلة ثباتها في العمود المائي، ومن ثم ترسبها في الرسوبيات القاعية أو وصولها إلى البيئة البحرية.

## خطة البحث:

تتلخص خطة العمل لانجاز هذا البحث في دراسة النقاط الاتية:

1–دراسة المحتوى الكلي من العناصر المعدنية الثقيلة في المياه المسامية والرسوبيات في مصب نهر الكبير الشمالي.

2–دراسة التغيرات الفصلية لتركيز العناصر المعدنية المدروسة في الطور الرسوبي والمياه المسامية مع العمق.

وتكمن أهمية البحث في تحديد الدور الذي يلعبه مصب نهر الكبير الشمالي في حجز الملوثات المعدنية المدروسة ومنع وصولها إلى البيئة البحرية.

## طرائق البحث و مواده:

### 1. الاعتيان وتحضير العينات :تتضمن هذه العملية ما يأتي:

**قطاع الدراسة:**

شملت الدراسة منطقة مصب نهر الكبير الشمالي الواقعة في القسم الجنوبي لشاطئ مدينة اللاذقية حيث تمتد منطقة المصب من النهر وصولاً إلى البحر. وقد تم تقسيم منطقة مصب النهر الكبير الشمالي إلى ثلاث نقاط اعتيان ثابتة وذلك من أجل جمع العينات الرسوبية واستخلاص المياه المسامية. تتميز الرسوبيات المستخلصة من هذه المواقع عن بعضها بطبيعة الرسوبيات الناتجة (بحرية– نهرية – مصبية). وهي كالآتي: (St. 1) تبعد حوالي 400 m عن الشريط الساحلي وهي نقطة نهرية، و(St. 2) : نقطة مصبية، (St. 3): هي نقطة بحرية تبعد حوالي 100 m داخل البحر.

**جمع العينات وتحضيرها:**

بدأت عملية جمع العينات بتاريخ 2011/9/4 ، واستمرت لغاية 2012/8/4 بمعدل مرتين في كل فصل، كما يبين الجدول(1)، إذ تم جمع ثلاث عينات في كل طلعة (عمود رسوبي بحري،عيّنة رسوبي مصبي، عيّنة رسوبي نهري) بوساطة أنابيب بلاستيكية من البولي إيتيلين على عمق يتراوح cm(12–0)،وقد تم إدخال كل أنبوب بصورة عمودية ضمن الرسوبيات العميقة ثم رفع بشكل عمودي بعد إغلاقه بإحكام من الجانبين من خلال غطاء خاص. قمنا مخبرياً بتقسيم الأنبوب إلى شرائح متساوية السماكة (2cm)، ثم حفظت العينات في عبوات بلاستيكية سعتهاml500 في درجات حرارة منخفضة، إذ تم بذلك الحصول على 6 شرائح منتظمة من كل أنبوب رسوبي، ثفلت العينات بعد ذلك باستخدام مثفلة (7000دورة/دقيقة) لمدة نصف ساعة، وتم القيام بعملية الإبانة في كل أنبوب من أجل فصل المياه المسامية عن الرسوبيات، رُشِّحت عينات المياه المسامية بوساطة أوراق ترشيح قطر مساماتها (0.45 µm) مغسولة جيداً بحمض الآزوت (5%)، وبالماء المقطّر وموزونة مسبقاً، حيث تقوم ورقة الترشيح باحتجاز الجزيئات الصلبة، ومن ثم تمَ القيام بمعالجة المياه المسامية بكمية من حمض الآزوت العالي النقاوة (2M)، من أجل تجهيزها للتحليل باستخدام جهاز مطيافية الامتصاص الذري (AAS). تمّ الحصول على أدوات نظيفة خاصة بعملية جمع العيّنات وفق ما يأتي: غسلت الأدوات بشكل جيد بالماء والصابون ثم بالماء المقطر، نقعت بحمض الآزوت (5%) لمدة 24 h، ومن ثم غسلت جيداً لعدة مرات بالماء المقطر[9] .

**الجدول (1): الترتيب الزمني لأخذ العينات وعدد الأعمدة الرسوبية المأخوذة من مصب نهر الكبير الشمالي في كل مرة .**

| الطلعة | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| التاريخ | 2011/9/4 | 2011/11/3 | 2011/12/3 | 2012/2/3 | 2012/3/4 | 2012/5/3 | 2012/6/5 | 2012/8/4 |
| الأعمدة | عمود نهري | | عمود بحري | | | عمود مصبي | | |

**تحضير العيّنات الرسوبية:**

تمَّت عملية تهضيم العينات الرسوبية وفق الخطوات الآتية: جفِّفت وزنة العيّنة في فرن التجفيف عند الدرجة °105C حتى ثبات الوزن، ثم تم تبريد العيّنة في جو المختبر ضمن وعاء مغلق لمنع امتصاص الرطوبة،أخذت كمية قدرها (0.5g) من كل عيّنة، حيث وضعت في أنبوب التهضيم وأضيف إليها ml 6 من الماء الملكي v/v 3:1)

($HCl:HNO_3$)، ثم تركت في جو المختبر لمدة ساعة،وضعت أنابيب التهضيم، بعد ذلك، على حمام مائي لمدة ثلاث ساعات، وتمَ تبريدها في جو المختبر وأكمل الحجم بإضافة الماء المقطر إلى 25ml ، قمنا أخيراً بترشيح العينات من أجل فصل المواد المعلقة وغير المهضمة لتصبح جاهزة للتحليل.

**2. المواد والتجهيزات:**

استخدم في تحقيق الدراسة الحالية المتضمنة تحليل عينات المياه المسامية والرسوبيات في نهر الكبير الشمالي ومصبه أجهزة ومواد كيميائية متوفرة في مخابر المعهد العالي للبحوث البحرية وفق الجدول (2).

**الجدول (2):التجهيزات والبرمجيات المتاحة المستخدمة في البحث.**

| الأجهزة | المواد الكيميائية | المستهلكات |
|---|---|---|
| جهاز امتصاص ذري(Varian) يعمل بتقنيتي اللهب والفرن الغرافيتي | حمض الآزوت المركز عالي النقاوة (Merck65%) | زجاجيات مختلفة ( بياشر،أنابيب مدرجة،اسطوانات مدرجة..) |
| أجهزة استخلاص | حمض كلور الماء عالي النقاوة ( Merck37%) | أنابيب بولي ايتيلين |
| أجهزة اعتيان مياه بحرية ورسوبيات | ماء عالي التقطير (منزوع الشوارد) | ورق ترشيح (0,45µm) |
| مثفلة | محاليل قياسية للعناصر المعدنية المدروسة (Merck1g/l) | مرطبانات بلاستيكية |
| جهاز تقطير الماء مع مبادل شاردي (MILLIPore) | غازات:استيلين، أرغون، هواء. | أكياس نايلون |

**تحليل العينات :**

تم تحليل العينات باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Varian 220)يعمل وفق تقانتي اللهب والفرن الغرافيتي، حيث تم استخدام تقنية اللهب (هواء– أستيلين)من أجل عملية تحليل العناصر المعدنية(Fe,Mn,Zn)، بدرجة حرارة 2400c°، كماتم استخدام تقنية الفرن الغرافيتي من أجل بقية العناصر المدروسة، و تمَّ استخدام طريقة المنحني العياري في عملية معايرة القياسات، ومحاليل عيارية خارجية (وهي محاليل عيارية مناسبة خاصة بكل عنصر وتلزم لإجراء معايرة جهاز الامتصاص الذري).وتم أخذ عيّنة واحدة في كل اختبار ومعالجتها، ومن ثم تم القياس على جهاز AAS حيث وضعت تكرارية القياس على 3 ، والقيم المدروسة، هي: متوسط ثلاث قراءات وفق جهاز الامتصاص الذري، وليس متوسط ثلاث عينات متطابقة.

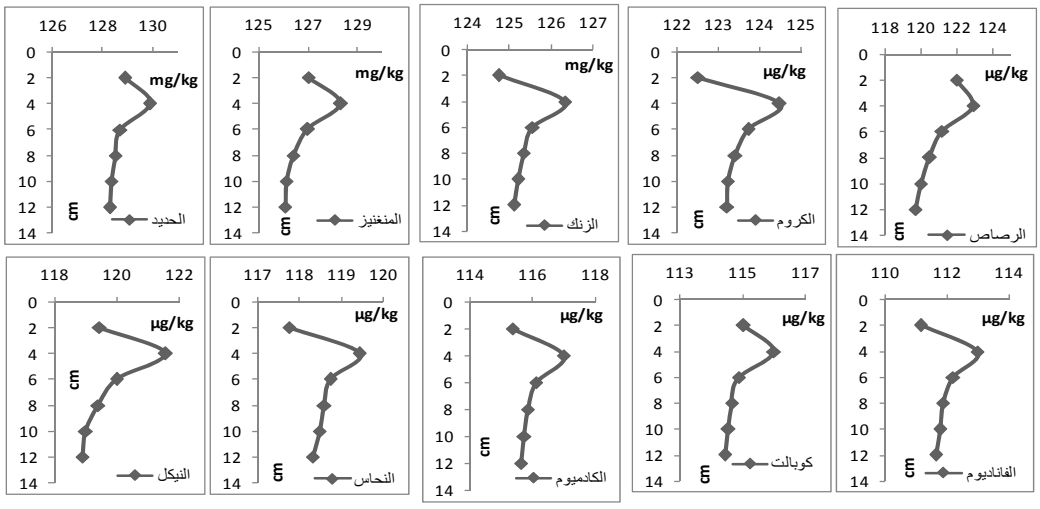
## النتائج والمناقشة:

**1. تغيرات تركيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي في الفصول الأربعة:**

**1.1 تغيرات تركيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي في فصل الخريف:**

أشارت النتائج إلى أن متوسط تركيز العناصر المعدنية تبعاً لتوزعها في الطور الرسوبي للمنطقة البحرية كانت وفق الترتيب الآتي: Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Ni>Cu>Cd>Co>V.يشير توزع العناصر المعدنية المدروسة في

الطور الرسوبي البحري إلى ارتفاع قيم التركيز عموما عند العمق 4cm، ويتناقص هذا التركيز تدريجيا بازدياد العمق ليبلغ أدنى قيمة له عند 12cm, وذلك بإهمال تركيز الطبقة السطحية (السنتيمترات الأولى) كونها طبقة رطبة، حديثة المنشأ ومتغيرة بسبب تعرضها للشروط الخارجية مثل المدخلات البشرية التي تأتي من فضلات المدن المجاورة والملوثات العضوية عن طريق المصانع. سجل الحديد والمنغنيز أعلى قيم للتركيز عند4cm في الخريف (Fe:129.9mg/kg)، (Mn:128.32mg/kg) مقارنة مع باقي العناصر المدروسة وخاصة الفاناديوم والكوبالت والكادميوم التي سجلت أخفض قيم للتركيز عند العمق نفسه (Cd:116.99µg/kg)،(Co:115.99µg/kg) ، (V:112.98µg/kg). كما يوضح الشكل (1)، وكما يلحظ عدم وجود علاقة ارتباط بين تركيز الطبقة السطحية والتركيز في الرسوبيات العميقة cm(12–6). يمكن تفسير ارتفاع قيم التركيز في الطبقة (suboxic zone) عند عمق 4cm بإعادة تمعدن المادة العضوية في الرسوبيات اللاهوائية(anoxic zone)حيث تنطلق شوارد $Mn^{2+}$،$Fe^{2+}$ نتيجة إرجاع أكاسيد الحديد والمنغنيز وعملية الإرجاع هذه تؤدي إلى تحرر الكثير من الشوارد المعدنية المدمصة على هذه الأكاسيد الصلبة عند هذا العمق. يضبط تركيز العناصر النزرة بوساطة الادمصاص على الجسيمات الصلبة كالمادة العضوية وأكاسيد الحديد والمنغنيز. إذ يعد أكسيد Mn(IV)، Fe(III) –غالباً– كما هو الحال بالنسبة للمادة العضوية عوامل ادمصاص للشوارد المعدنية، وذلك بسبب ميل هذه الأكاسيد إلى تشكيل أغشية على السطوح المعدنية ذات الألفة العالية لبعض العناصر الثقيلة [7–10]. يبين الشكل (1)أيضا انخفاض تركيز المعادن المدروسة مع ازدياد العمق والذي بلغ أدنى قيمة له عند العمق 12cm،حيث نجد ارتفاعاً ملحوظاً في تركيز المنغنيز والحديد(Mn:126.07mg/kg)،(Fe:128.27 mg/kg)، مقارنة مع بقية العناصر كالفاناديوم والكوبالت والكادميوم (Cd:115.64 µg/kg),(V:111.65 µg/kg), (Co:114.43 µg/kg).يبين الجدول(4) متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعاً للعمق في فصل الخريف حيث(n=3) عدد مرات القياس.




**الشكل (1): متوسط تغيرات تركيز العناصر في الرسوبيات البحرية بدلالة العمق في الفترة من 2011/9/4 ولغاية 2011/11/3 فصل الخريف**

**الجدول(4): متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الخريف .**

| العمق | الحديد mg/kg | المنغنيز mg/kg | الزنك mg/kg | الكروم µg/kg | الرصاص µg/kg | النيكل µg/kg | النحاس µg/kg | الكادميوم µg/kg | الكوبالت µg/kg | الفاناديوم µg/kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 128.88 ±8.7 | 127.01 ±7.8 | 124.75 ±6.2 | 122.51 ±4.9 | 122 ±4.3 | 119.45 ±3.9 | 117.75 ±3.5 | 115.36 ±3.2 | 115.03 ±2.3 | 111.15 ±2.2 |
| 4 | 129.9 ±13.5 | 128.32 ±8.9 | 126.33 ±8.5 | 124.49 ±7.2 | 122.9 ±5.8 | 121.57 ±4.8 | 119.43 ±4.1 | 116.99 ±3.5 | 115.99 ±2.9 | 112.98 ±2.8 |
| 6 | 128.69 ±7.9 | 127 ± 8.2 | 125.55 ±7.5 | 123.74 ±6.3 | 121.2 ±5.4 | 120 ±4.2 | 118.74 ±4.1 | 116.11 ±3.4 | 114.87 ±2.4 | 112.21 ±2.3 |
| 8 | 128.49 ± 7.7 | 126.39 ±7.5 | 125.35 ±6.6 | 123.41 ±5.8 | 120.5 ±4.8 | 119.4 ±3.5 | 118.6 ±3.3 | 115.85 ±2.5 | 114.65 ±2.5 | 111.87 ±2.2 |
| 10 | 128.34 ±8.3 | 126.11 ±7.3 | 125.21 ±6.2 | 123.23 ±4.9 | 120 ±4.3 | 119 ±4.00 | 118.49 ±2.9 | 115.74 ±2.7 | 114.55 ±2.2 | 111.77 ±2.2 |
| 12 | 128.27 7.5± | 126.07 ±6.8 | 125.1 ±5.8 | 123.21 5.1± | 119.71 4.5± | 118.9 4.4± | 118.3 ±2.6 | 115.64 ±2.4 | 114.43 ±2.2 | 111.65 ±2.2 |

بمقارنة هذه الدراسة مع دراسات أخرى في Reloncave Fjord درست تغيرات تركيز العناصر مع ازدياد عمق الرسوبياتالجدول(3) حيث سجلت أعلى قيمة عند 5m لتركيز كل منCd ،Co،Cr،Cu،Fe،Mn،Ni،pb ثم تناقصت تدريجيا عند الانتقال في الرسوبيات العميقة بالابتعاد عن السطح لتبلغ أدنى قيمة لها فيعمق 25cm[6].

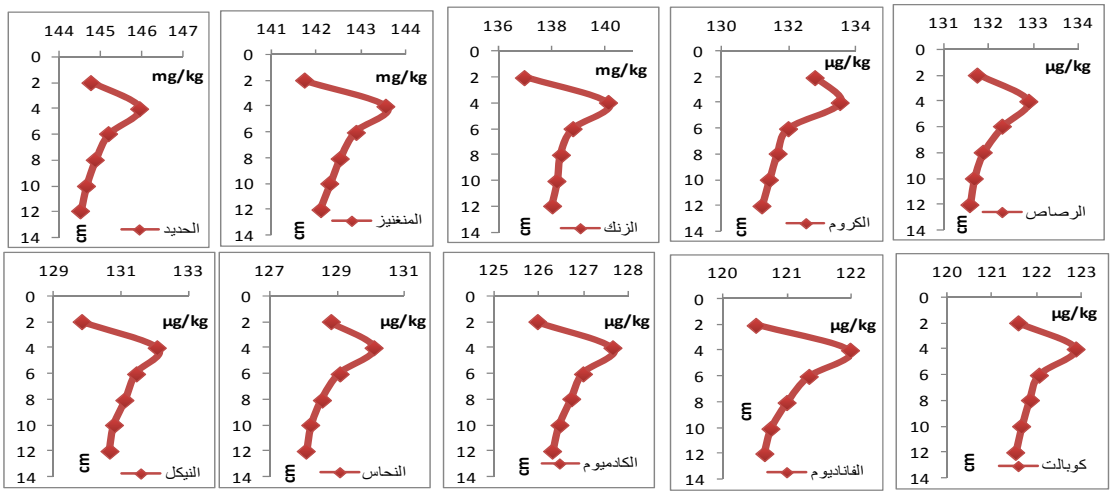
**الجدول(3): متوسط تغيرات تركيز العناصر المعدنية مع ازدياد العمق في [6] October– 2006.**

| العنصر / العمق | Cu µg/l | Pb µg/l | Ni µg/l | Mn µg/l | Fe µg/l | Cr µg/l | Co µg/l | Cd µg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5m | 28.07 | 2.19 | 2.56 | 6.32 | 2.58 | 0.83 | 0.07 | 0.57 |
| 25m | 0.41 | 0.1 | 0.36 | 1.47 | 0.18 | 0.03 | 0.01 | 0.03 |

### 1.2.تغيرات تركيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي في فصل الشتاء:

أشارت النتائج إلى أن متوسط تركيز العناصر المعدنية تبعا لتوزعها في الطور الرسوبي للمنطقة البحرية كانت وفق الترتيب الآتي: Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Ni>Cu>Cd>Co>V. كما بينت هذه الدراسة أن تركيز جميع العناصر المعدنية ينخفض بمقدار كبير في الرسوبيات اللاهوائية مع زيادة ملحوظة بالتركيز عند العمق 4cm. إذ يتأثر تركيز المعادن في الرسوبيات البحرية السطحية بالأنشطة الزراعية، والنشاط البركاني وتآكل المخلفات والمساهمات النهرية حيث تنقل الأنهار كميات صغيرة من المعادن المذابة التي تغير من نسب بعض العناصر التي تصل إلى الرسوبيات الهوائية وبالتالي تركيز الطبقة السطحية لا تمثل العمود المدروس [12,11]. يتناقص تركيز المعادن المدروسة من عمق 6cm إلى 12cm حيث بلغ أدنى قيمة للتركيز عند 12cm للفاناديوم والكوبالت(V:120.65 µg/kg) ، (Co:121.54 µg/kg)،وهي تعدّ منخفضة مقارنة مع تركيز المنغنيز والحديد التي سجلت أعلى قيم للتركيز بين

المعادن المدروسة عند هذا العمق:(Mn:142.1mg/kg) (Fe:144.54mg/kg) ، كما هو مبين في الشكل(2)،ويبين الجدول(5) متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الشتاء.




**الشكل(2): تغيرات تركيز العناصر في الرسوبيات البحرية بدلالة العمق في الفترة من 2011/12/3 ولغاية 2012/2/3 ( فصل الشتاء)**

يعود انخفاض تركيز العناصر المدروسة فيالرسوبيات اللاهوائية إلى عمليات الترسيب للشوارد المعدنية المذابة على شكل أكاسيد و كبريتيدات المعادن بالحالة الصلبة، وأيضاً بسبب ادمصاص المعادن على المواد العضوية وأكاسيد الحديد والمنغنيز التي توفر سطح الادمصاص للمعادن الثقيلة، و يتم في طبقة الرسوبيات اللاهوائية إرجاع الأكاسيد وتتحرر الشوارد المعدنية $Mn^{2+}$,$Fe^{2+}$التي تنتشر في الطبقة المتأكسدة ثم تعود وتتأكسد مدمصة الشوارد المعدنية على سطحها [14,13]، تحدث عملية التحلل الهوائي للجزيئات الصلبة عند عمق 4cm بوجود أوكسجين الهواء والمؤكسدات كشوارد النترات الذائبة و أكاسيد الحديد والمنغنيز ثم تحرر الشوارد المنحلة المدمصة على سطحها[15,7]، وهذا ما يفسر ارتفاع قيم تركيز العناصر عند4cm.يعود أعلى تركيز للحديد والمنغنيز(Fe:145.97mg/kg)، (Mn:143.56mg/kg)بينما يكون تركيز باقي العناصر متقارباً، وأدنى قيمة للتركيزهي للكادميوم والكوبالت والفاناديوم(V:121.98µg/kg) (Co:122.87µg/kg) (Cd:127.66µg/kg).

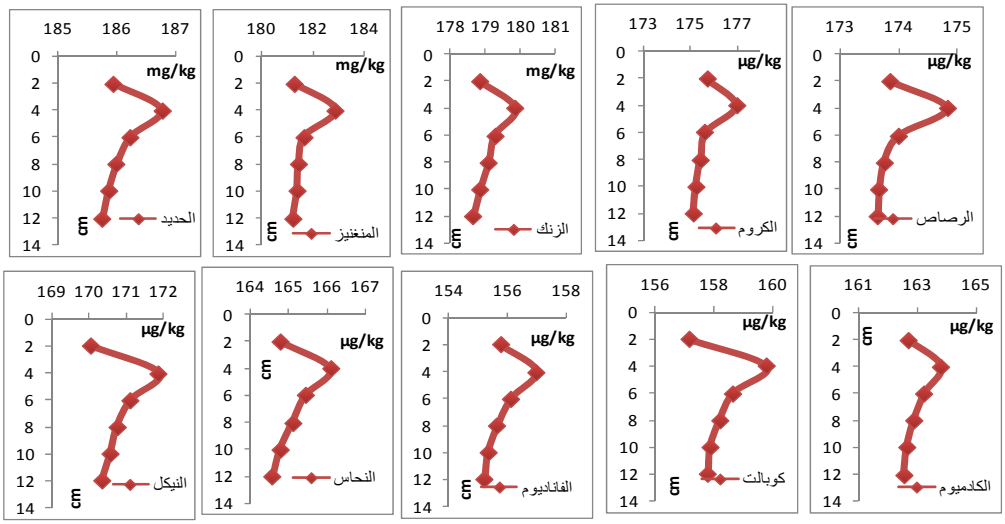
**الجدول(5):متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الشتاء.**

| العمق cm | الحديد mg/kg | المنغنيز mg/kg | الزنك mg/kg | الكروم µg/kg | الرصاص µg/kg | النيكل µg/kg | النحاس µg/kg | الكادميوم µg/kg | الكوبالت µg/kg | الفاناديوم µg/kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 144.79 ±9.7 | 141.73 ±8.7 | 137.01 ±6.8 | 132.79 ±5.3 | 131.77 ±4.7 | 129.84 ±4.2 | 128.83 ±3.8 | 125.98 ±3.6 | 121.6 ±3.1 | 120.53 ±2.6 |
| 4 | 145.97 ±10.2 | 143.56 ±9.4 | 140.1 ±9.2 | 133.54 ±7.7 | 132.9 ±6.3 | 132.09 ±5.2 | 130.12 ±4.5 | 127.66 ±3.8 | 122.87 ±3.1 | 121.98 ±2.9 |
| 6 | 145.21 ±9 | 142.88 ±8.5 | 138.78 ±8.3 | 132.01 ±6.7 | 132.32 ±5.9 | 131.44 ±4.6 | 129.09 ±3.6 | 127 ±3.5 | 122.06 ±2.8 | 121.34 ±2.5 |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 121.01 ±2.4 | 121.85 ±2.4 | 126.7 ±2.6 | 128.56 ±2.9 | 131.13 ±3.9 | 131.9 ±5.2 | 131.67 ±5.2 | 138.33 ±7.8 | 142.54 ±8.8 | 144.89 ±9.4 | 8 |
| 120.76 ±2.4 | 121.67 ±2.5 | 126.47 ±2.5 | 128.23 ±2.8 | 130.78 ±4.4 | 131.7 ±4.6 | 131.43 ±4.9 | 138.21 ±7.1 | 142.31 ±8.1 | 144.68 ±8.5 | 10 |
| 120.65 ±2.4 | 121.54 ±2.4 | 126.32 ±2.5 | 128.1 ±2.5 | 130.65± 3.9 | 131.6 ±4.2 | 131.21± 5.5 | 138 ±6.9 | 142.1 ±7.1 | 144.54 ±7.2 | 12 |

**2.1.تغيرات تركيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي في فصل الربيع :**

أشارت النتائج إلى أن متوسط تركيز العناصر المعدنية تبعاً لتوزعها في الطور الرسوبي لرسوبيات القطاع البحري كانت وفق الترتيب الآتي:Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Ni>Cu>Cd>Co>V. يوضح الشكل (3) تغيرات تركيز العناصر المعدنية على طول العمود البحري بإهمال تركيز السنتيمترات الأولى بسبب تعرضها مباشرة للتلوث الناتج عن المنتجات البشرية والطبيعية مثل: الطوفان، وتعرية الرسوبيات، وهي عمليات تغير الخواص الفيزكيميائية للرسوبيات وتؤدي إلى تغير مستمر في تركيز المعادن الثقيلة. أظهرت نتائج تحديد تركيز العناصر المعدنية ازدياداً عاماً في قيمته عند الانتقال من الطبقة السطحية (الغنية بالأوكسجين)حتى4cm حيث سجل كل من الحديد و المنغنيز قيماً مرتفعة (Mn:182,89mg/kg)،(Fe:186,77mg/kg) مقارنة مع بقية المعادن كالكادميوم والكوبالت والفاناديوم التي تراوح تركيزها في القمة4cm على الشكل الآتي: (Cd:163,81µg/kg)، (V:156,99µg/kg)(Co:159,78µg/kg). تُستهلك كميات كبيرة من الأوكسجين المذاب تحت الطبقة السطحية مباشرة بفعل البكتيريا التي تقوم بتفكيك المواد العضوية الذي يؤدي إلى تحرر عدد كبير من المعقدات العضوية المذابة والعناصر المعدنية المرتبطة، وهذا يفسر ارتفاع قيم تركيز هذه العناصر الموجودة على4cm ثم تحدث عملية ترسيب للشوارد المعدنية على هيئة كبريتيد المعدن(غير القابل للذوبان) [16,15]. وقد تكون ممتزة على سطح المادة العضوية و أكاسيد الحديد والمنغنيز المترسبة داخل الطبقات العميقة وهو ما تم الإعتماد عليه في تفسير الانخفاض في تركيز المعادن في أعماق الرسوبيات ليبلغ أدنى قيمة له على عمق 12cm الشكل(4)، كالفاناديوم والكوبالت والكادميوم ( ,(Cd:162,54µg/kg) (Co:157,79µg/kg)،(V:155,21µg/kg) الذي سجل انخفاضاً كبيراً مقارنة مع باقي العناصر المدروسة كالمنغنيز والحديد (Fe:185,76 mg/kg) (Mn:181,23mg/kg) .يبين الجدول(6) متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعاً للعمق في فصل الربيع .




**الشكل(3): متوسط تغيرات تركيز العناصر المعدنية بدلالة العمق في الرسوبيات البحرية في الفترة من 2012/3/4 ولغاية 2012/5/3 فصل الربيع**

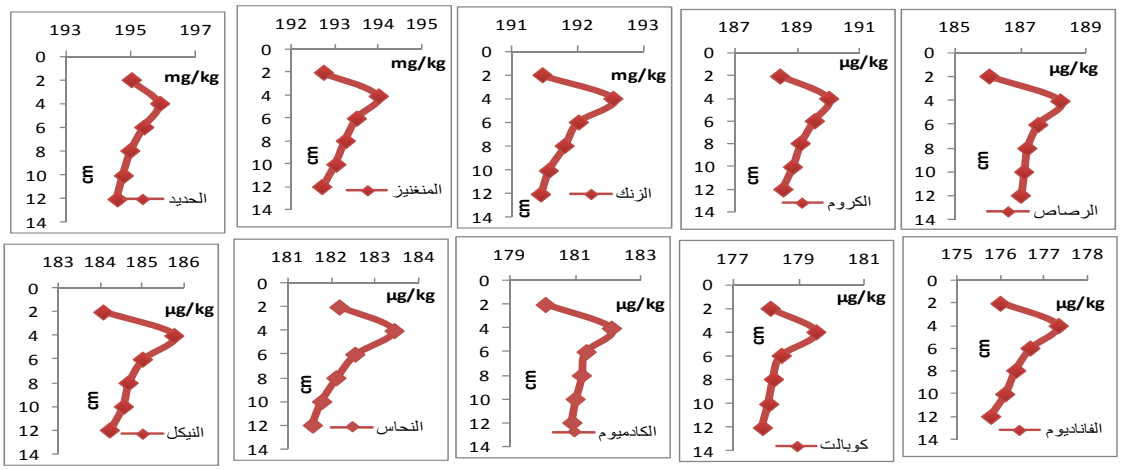
**الجدول(6):متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الربيع.**

| العمق | الحديد mg/kg | المنغنيز mg/kg | الزنك mg/kg | الكروم µg/kg | الرصاص µg/kg | النيكل µg/kg | النحاس µg/kg | الكادميوم µg/kg | الكوبالت µg/kg | الفاناديوم µg/kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 185.94 ±12.6 | 181.29 ±11.2 | 178.85 ±8.9 | 175.71 ±7.00 | 173.86 ±6.6 | 170.06 ±5.2 | 164.79 ±4.9 | 162.68 ±4.7 | 157.14 ±3.1 | 155.76 ±3.1 |
| 4 | 186.77 ±13 | 182.89 ±12 | 179.86 ±11.1 | 176.98 ±10.2 | 174.93 ±8.3 | 171.87 ±5.4 | 166.09 ±5.8 | 163.81 ±3.9 | 159.78 ±3.6 | 156.99 ±3.5 |
| 6 | 186.23 ±11.5 | 181.67 ±10.9 | 179.27 ±9.6 | 175.64 ±8.9 | 174.01 ±7.4 | 171.12 ±5.1 | 165.43 ±4.6 | 163.25 ±4.8 | 158.65 ±3.5 | 156.12 ±3.5 |
| 8 | 186 ±11.1 | 181.45 ±10.1 | 179.09 ±8.2 | 175.43 ±7.5 | 173.76 ±6.2 | 170.76 ±5.1 | 165.1 ±3.9 | 162.87 ±3.4 | 158.21 ±3.5 | 155.65 ±3.2 |
| 10 | 185.86 ±12 | 181.38 ±9.6 | 178.86 ±7.5 | 175.23 ±7.1 | 173.67 ±5.3 | 170.56 ±4.9 | 164.78 ±3.7 | 162.64 ±3.2 | 157.87 ±3.1 | 155.34 ±3.1 |
| 12 | 185.76 ±10.7 | 181.23 ±9.00 | 178.65 ±7.1 | 175.12 ±6.8 | 173.65 ±5.3 | 170.34 ±5.3 | 164.58 ±3.1 | 162.54 ±3.2 | 157.79 ±3.1 | 155.21 ±3.1 |

### 4.1. تغيرات تركيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبيفي فصل الصيف:

أشارت النتائج إلى أن متوسط تركيز العناصر المعدنية تبعا لتوزعها في الطور الرسوبي للقطاع البحري كانت وفق الترتيب الآتي: Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Ni>Cu>Cd>Co>V . يشير توزع العناصر المدروسة الشكل (4) إلى تناقص تركيز هذه العناصر– عموماً– عند الانتقال من الطبقة تحت أوكسجينية إلى الطبقات غير الأوكسجينية. يبين الجدول(7) متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق . بلغت أدنى قيم للتركيز عند عمق 12cmمن أجل كل من الفاناديوم والكوبالت والكادميوم مقارنة مع الحديد والمنغنيز الذي بلغ تركيزها قيمة عليا بين المعادن الموجودة في أعماق الرسوبيات(12cm). كانت قيم تركيز بعض العناصر على النحو الآتي (Mn:192,7mg/kg)، (Co:177,88µg/kg) (V:175,76µg/kg)(Fe:194,56mg/kg)،

(Cd:180,9µg/kg). يعود انخفاض تركيز المعادن في المنطقة غير الأوكسجينية (المنطقة المرجعة) من عمق 4cm إلى 12cmالتي يكون فيها تركيز الكبريت عالٍ جدا إلى اتحاد المعادن مع الكبريت لتشكل كبريتيد المعدن غير المنحل وبالتالي انتقالها من الطور السائل إلى الطور الصلب في الطبقات العميقة من العمود الرسوبي [17]. بلغ التركيز أعلى قيمة له عند عمق4cm ، وذلك بسبب عملية تفكيك المواد العضوية وتحللها تحت تأثير وجود الأوكسجين المذاب، وأنواع من البكتريا الكبريتية المرجعة، وبعض المؤكسدات مثل أكاسيد الحديد والمنغنيز وشوارد النترات، الذي يؤدي إلى تحرر المعادن المدمصة على الجزيئات الصلبة. إذ بلغ تركيز الحديد والمنغنيز أعلى قيمة له على عمق(Fe:195,87mg/kg)(4cm)،(Mn:193,99mg/kg)، وهي قيم مرتفعة مقارنةً مع قيم تركيز بقية العناصر الذي تراوحبين(Co:179,55 µg/kg) (Cd:182,12µg/kg)(V:177,32µg/kg).




**الشكل(4): متوسط تغيرات تركيز العناصر المعدنية بدلالة العمق في الرسوبيات البحرية في الفترةمن 2012/6/5 ولغاية 2012/8/4 (فصل الصيف)**

**الجدول(7):متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الصيف .**

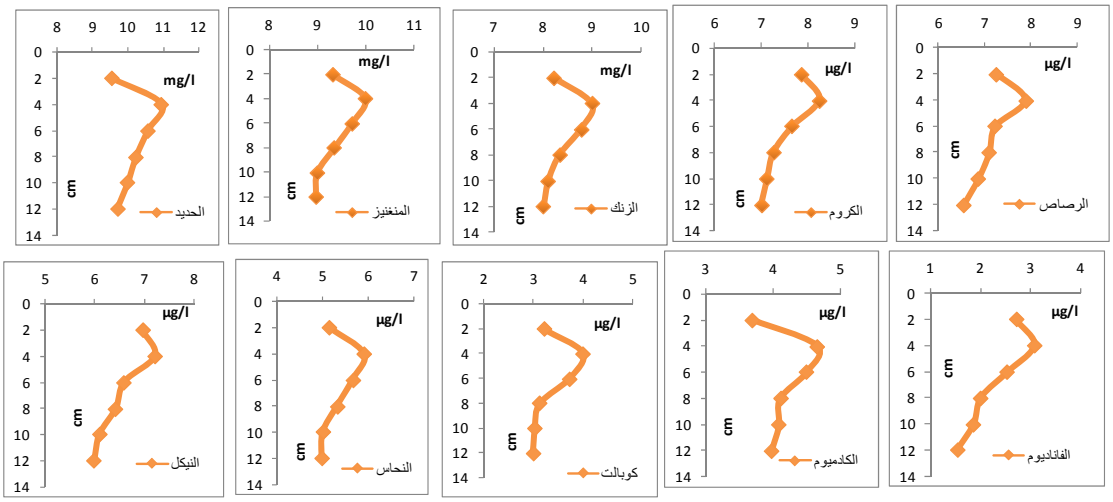
| العمق cm | الحديد mg/kg | المنغنيز mg/kg | الزنك mg/kg | الكروم µg/kg | الرصاص µg/kg | النيكل µg/kg | النحاس µg/kg | الكادميوم µg/kg | الكوبالت µg/kg | الفاناديوم µg/kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 195 ±13.2 | 192.73 ±11.9 | 191.45 ±9.5 | 188.43 ±7.5 | 186.06 ±6.6 | 184.05 ±6 | 182.17 ±5.6 | 180.08 ±5 | 178.16 ±3.5 | 176 ±3.5 |
| 4 | 195.87 ±13.7 | 193.99 ±13.4 | 192.55 ±13.1 | 190.01 ±11 | 188.2 ±8.4 | 185.76 ±7.4 | 183.43 ±6.4 | 182.12 ±4.7 | 179.55 ±4.4 | 177.32 ±3.9 |
| 6 | 195.39 ±12.1 | 193.5 ±12.1 | 192.01 ±10.1 | 189.54 ±8.9 | 187.55 ±8 | 185.01 ±6.4 | 182.54 ±5.1 | 181.33 ±4.1 | 178.47 ±4.1 | 176.68 ±3.7 |
| 8 | 194.98 ±11.6 | 193.23 ±11.2 | 191.8 ±9.5 | 189.11 ±7.5 | 187.21 ±7.4 | 184.67 ±5.9 | 182.11 ±4.7 | 181.21 ±3.9 | 178.23 ±3.7 | 176.34 ±3.5 |
| 10 | 194.77 ±11.1 | 193.01 ±10.4 | 191.56 ±9.5 | 188.87 ±7.5 | 187.11 ±7.1 | 184.54 ±5.5 | 181.78 ±3.6 | 181.01 ±3.6 | 178.09 ±3.5 | 176.11 ±3.5 |
| 12 | 194.56 ±10.5 | 192.7 ±10.2 | 191.44 ±8.8 | 188.55 ±6.7 | 187.01 ±6.5 | 184.22 ±4.7 | 181.56 ±3.6 | 180.9 ±3.6 | 177.88 ±3.5 | 175.76 ±3.5 |

.

**2 تغيرات تركيز العناصر المعدنية في طور المياه المسامية في الفصول الأربعة :**

**1.2. تغيرات تركيز العناصر المعدنية في طور المياه المسامية في فصل الخريف:**

أشارت النتائج إلى أن متوسط تركيز العناصر المعدنية تبعاً لتوزعها في المياه المسامية البحرية لمصب نهر الكبير الشمالي كانت وفق الآتي : Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Ni>Cu>Cd>Co>V.يشير توزع العناصر المدروسة في طور المياه المسامية لرسوبيات المنطقة البحرية إلى ارتفاع قيم التركيز عند العمق4cm، وبصورة خاصة تركيز الحديد والمنغنيز مقارنة مع باقي المعادن المدروسة (Fe:10,95mg/l)،(Mn:9,99mg/l). في حين سجل الفاناديوم أدنى قيمة بين العناصر المدروسة عند العمق نفسه(V:3,07 µg/l)الشكل (5). يلحظ أيضاً على الشكل(5) تناقص التركيز تدريجياً بازدياد العمق ليبلغ أدنى قيمة له عند12cm ، وبالنسبة لتركيزي الكوبالت والفاناديوم (V:1,54µg/l)(Co:2,1µg/l)، الذي يعد تركيزاً منخفضاً مقارنة مع تركيز الحديد والمنغنيز (Fe:9,71mg/l) .,(Mn:8,96mg/l)




**الشكل(5): متوسط تغيرات تركيز العناصر في المياه المسامية البحرية بدلالة العمق في الفترة من2011/9/4 ولغاية 2011/11/3 (فصل الخريف)**

يبين الجدول(8) متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعاً للعمق في فصل الخريف.عند الانتقال من رسوبيات البيئات المرجعة (الفقيرة بالأوكسجين بسبب استنفاذ الأوكسجين خلال عملية إعادة تمعدن المادة العضوية) ضمن الطبقات العميقة إلى البيئات الغنية بالأوكسجين، إذ إن المعادن الموجودة على شكل كبريتيدات سوف تتحرر بعملية الأكسدة (مثال، كبريتيد الحديد) الذي يشكل بعملية الأكسدة هيدروكسيد الحديد بالشكل $Fe(OH)_3$ في الطور الصلب (المعادلة1)[19,18].

**الجدول(8):متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الخريف.**

| العمق cm | الحديد mg/l | المنغنيز mg/l | الزنك mg/l | الكروم µg/l | الرصاص µg/l | النيكل µg/l | النحاس µg/l | الكادميوم µg/l | الكوبالت µg/l | الفاناديوم µg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 9.56 ±0.66 | 9.33 ±0.65 | 8.21 ±0.49 | 7.85 ±0.43 | 7.25 ±0.26 | 6.97 ±0.23 | 5.15 ±0.15 | 3.68 ±014 | 3.22 ±0.06 | 2.72 ±0.05 |
| 4 | 10.95 ±0.76 | 9.99 ±0.69 | 9,00 ±0.63 | 8.24 ±0.45 | 7.88 ±0.37 | 7.22 ±0.28 | 5.89 ±0.2 | 4.65 ±0.1 | 3.99 ±0.09 | 3.07 ±0.07 |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2.53 ±0.05 | 3.73 ±0.08 | 4.49 ±0.1 | 5.65 ±0.12 | 6.59 ±0.23 | 7.23 ±0.28 | 7.66 ±0.39 | 8.77 ±0.52 | 9.72 ±0.61 | 10.56 ±0.69 | 6 |
| 2,00 ±0.05 | 3.13 ±0.07 | 4.1 ±0.08 | 5.32 ±0.12 | 6.43 ±0.18 | 7.1 ±0.25 | 7.26 ±0.34 | 8.34 ±0.5 | 9.34 ±0.55 | 10.23 ±0.61 | 8 |
| 1.86 ±0.04 | 3.03 ±0.06 | 4.08 ±0.08 | 5,00 ±0.11 | 6.10 ±0.61 | 6.86 ±0. 21 | 7.12 ±0.28 | 8.11 ±0.48 | 9.00 ±0.54 | 10.09± 0.58 | 10 |
| 1.54 ±0.04 | 2.1 ±0.04 | 3.97 ±0.08 | 4.97 ±0.09 | 5.98 ±0.14 | 6.56 ±0.02 | 7,00 ±0.24 | 8.01 ±0.43 | 8.96 ±0.52 | 9.71 ±0.51 | 12 |

### 2.2. تغيرات تركيز العناصر المعدنية في طور المياه المسامية في فصل الشتاء:

أشارت النتائج إلى أن متوسط تركيز العناصر المعدنية تبعاً لتوزعها في المياه المسامية البحرية في فصل الشتاء كانت وفق الآتي:Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Ni>Cu>Cd>Co>V .تتعرض الرسوبيات السطحية وتحت الطبقة السطحية الغنية بالأوكسجين مباشرة للتلوث بشكل كبير بسبب مخلفات الصرف الصحي والأنشطة البشرية والزراعية،وحتى عمق 4cm، ويتزايد تركيز العناصر المعدنية حتى يبلغ قيمة عظمى الشكل(6)، إذ يمثل تركيز هذه العناصر بالقرب من هذه القمة القيم(Fe:19,98mg/l)،(Mn:18,99mg/l)، أما بالنسبة لبقية العناصر يلحظ سلوك مماثل لسلوك كل من الحديد والمنغنيز، ولكن بنسبة تركيز أقل كالفاناديوم (V:5,91µg/l) الذي سجل أدنى قيمة للتركيز بين المعادن المدروسة . توضح المخططات البيانية(6) لتوزعات العناصر الكيميائية في الشتاء أن هناك تناقصاً بصورة ملحظة لتركيز المعادن المدروسة في الرسوبيات اللاهوائية من عمق 6cm لتصل إلى أدنى قيمة لها عند 12cm،حيث يتراوح التركيز على النحو الآتي (Fe:17,82mg/l) ، (Mn:16,89 mg/l)، ونسبت أدنى قيمة لتركيز الفاناديوم(V:3,01µg/l).يبين الجدول(9) متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الشتاء.

**الجدول(9):متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الشتاء.**

| الفاناديوم µg/l | الكوبالت µg/l | الكادميوم µg/l | النحاس µg/l | النيكل µg/l | الرصاص µg/l | الكروم µg/l | الزنك mg/l | المنغنيز mg/l | الحديد mg/l | العمق cm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4.34 ±0.08 | 4.34 ±0.1 | 5.9 ±0.1 | 7.03± 0.21 | 9.07 ±0.29 | 12.16 ±0.38 | 13.64 ±0.75 | 15.22 ±0.9 | 16.69 ±1.1 | 17.57 ±1.22 | 2 |
| 5.91 ±0.1 | 6.22 ±0.12 | 6.98 ±0.2 | 7.99 ±0.27 | 11.01 ±0.4 | 12.7 ±0.6 | 15.99 ±0.9 | 17.9 ±1.25 | 18.99 ±1.3 | 19.98 ±1.4 | 4 |
| 4.22 ±0.1 | 5.53 ±0.13 | 6.56 ±0.2 | 7.00 ±0.1 | 9.00 ±0.31 | 12.17 ±0.54 | 12.33 ±0.61 | 15.01 ±0.9 | 18.01 ±1.1 | 19.03 ±1.2 | 6 |
| 4.00 ±0.08 | 5.1 ±0.17 | 5.43 ±0.2 | 6.22 ±0.15 | 8.52 ±0.2 | 11.00 ±0.44 | 12.00 ±0.55 | 14.52 ±0.76 | 17.33 ±0.95 | 18.2 ±1.1 | 8 |
| 3.54 ±0.007 | 4.9 ±0.1 | 5.11 ±0.1 | 6.11 ±0.12 | 8.11 ±0.18 | 10.66 ±0.34 | 11.7 ±0.53 | 14.00 ±0.7 | 17.02 ±0.8 | 18.01 ±1.0 | 10 |
| 3.01 ±0.06 | 4.55 ±0.09 | 5.00 ±0.1 | 6.00 ±0.12 | 8.01 ±0.16 | 10.4 ±0.31 | 11.88 ±0.48 | 13.67 ±0.06 | 16.89 ±0.76 | 17.82 ±0.89 | 12 |

يعود انخفاض التركيز في المنطقة العميقة (أخفض من 4cm) إلى إرجاع شاردة الكبريتات أثناء تفكك وتحلل المواد العضوية وكذلك لإرجاع شوارد $HS^-$ (المعادلة1) [20].

$$(CH_2O)_{113}(NH_3)_{15}\ (H_3PO_4\ )\ +56{,}5SO_4^{2-} \longrightarrow 113HCO^-_3+15NH_3+H_3PO_4+56{,}5HS^- +56{,}5H^+$$

تعد شوارد $HS^-$ نشيطة كيميائياً وبصورة كبيرة، لذلك فإنه سيبقى معظم الكبريت في الطور الصلب مكونا الكبريتيدات غير المذابة، والتي تؤدي إلى ترسيب العناصر أثناء تشكيل البيريت، الذي يعد سبباً في انخفاض قيم التركيز العناصر المدروسة مع ازدياد العمق [15]، المعادلة (2-4).

$$Cu^{2+}{}_{+}HS^- \rightarrow\ CuS + H^+ (2)$$

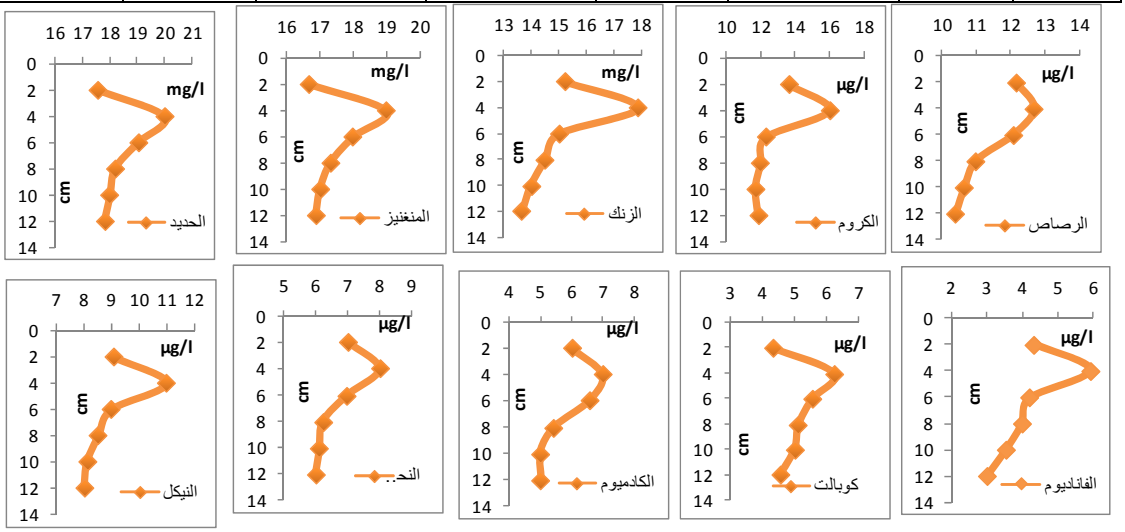
$$Fe^{2+} + HS^- \rightarrow FeS + H^+ (3)$$

$$Zn^{2+} + HS^- \rightarrow ZnS + H^+ \ (4)$$

إذ إنه من الممكن أن يتشكل البيريت $FeS_2$ القادر على ادمصاص العناصر النزرة [16]. بمقارنة هذه الدراسة مع مناطق بعيدة عن مصادر التلوث حدد فيها تركيز العناصر المعدنية(Mn,Fe,Pb,Cu,Cd,Zn,Ni)، لوحظ انخفاض تركيز العناصر بعامة في منطقة البحوث البحرية عن تركيزها في الطور الرسوبي لمنطقة المصب[21-22] ، وهذا مرده إلى كون منطقة البحوث البحرية بعيدة عن النشاطات البشرية المختلفة من جهة ، وعن الأراضي الزراعية من جهة أخرى، يبين الجدول(10) متوسط تركيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي لمنطقة البحوث البحرية.

**الجدول(10):المتوسط الحسابي لتركيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي في منطقة البحوث البحرية [22].**

| العنصر | Zn mg/kg | Fe g/kg | Mn mg/kg | Pb mg/kg | Cu mg/kg | Cd mg/kg | Ni mg/kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| التركيز | 14.24 | 4.56 | 95.36 | 10.43 | 2.47 | 25.25 | 0.25 |



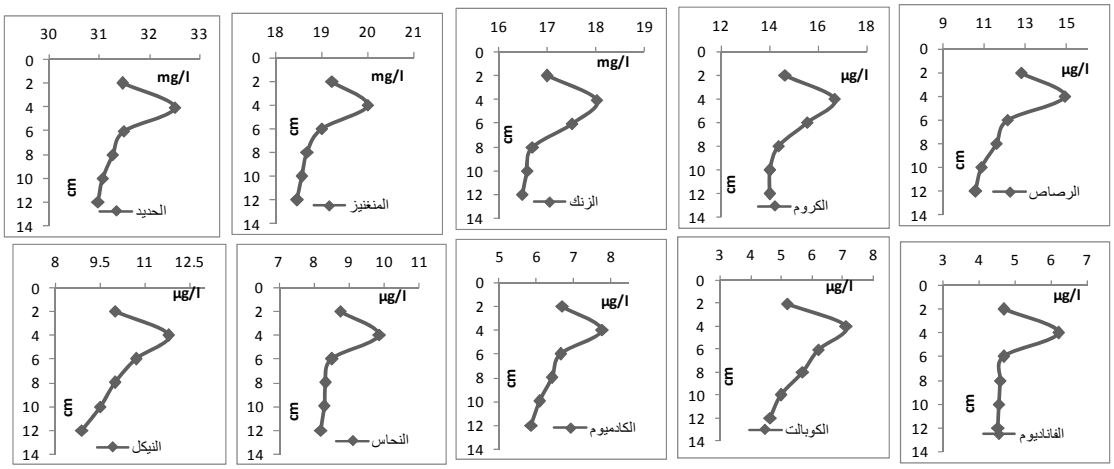

**الشكل(6):متوسط تغيرات تركيز العناصر في المياه المسامية البحرية بدلالة العمق في الفترة من 2011/12/3ولغاية 2012/2/3 (فصل الشتاء).**

### 3.2.تغيرات تركيز العناصر المعدنية في طور المياه المساميةفي فصل الربيع:

أشارت النتائج إلى أن متوسط تركيز العناصر المعدنية تبعا لتوزعها في المياه المسامية للرسوبيات البحرية كانت وفق الترتيب الآتي: Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Ni>Cu>Cd>Co>V. يشير توزع هذه العناصر المعدنية إلى ارتفاع قيم التركيز عند العمق 4cm، وإلى تناقص التركيز تدريجيا بازدياد العمق ليبلغ أدنى قيمة له عند12cm، حيث تم إهمال تركيز الطبقة السطحية الشكل(7). سجل الحديد والمنغنيز(Mn:20,01mg/l), (Fe:32,51mg/l) قيما مرتفعة للتركيز عند العمق 4cm مقارنة مع باقي المعادن في حين سجل الفاناديوم أدنى قيمة بين العناصر المدروسة عند العمق نفسه (V:6,20 µg/l)، كما لحظ على الشكل(7)توزع العناصر في طبقات رسوبية تختلف عن بعضها بتركيز الأوكسجين المذاب وهي المنطقة الأوكسجينية cm(4–2) حيث يقوم فيها أوكسجين الهواء بأكسدة شوارد الحديد والمنغنيز الموجودة في الرسوبيات العليا مشكلة الأكاسيد ($MnO_2$ $Fe_2O_3$, FeOOH) والهيدروكسيدات، المعادلات(5–6) [23,7].والمنطقة غير الأوكسجينية (المنطقة الدنيا من العمود الرسوبي): إذ تترسب المعادن في هذه المنطقة على شكل كبريتات الحديد والمنغنيز ويتوافر كربونات الحديد والمنغنيز $FeCO_3$ ، $MnCO_3$، وقد لحظ أنه في جميع الأعمدة الرسوبية كانت الطبقات العميقة ذات لون أسود مما يدل على وجود مركبات الحديد والمنغنيز الكبريتيدية، وعند الانتقال من البيئات المرجعة اللاهوائية إلى البيئات الغنية بالأوكسجين فإن المعادن المرتبطة بالكبريتات والأكاسيد سوف تتحرر ويزداد تركيزها. كان تركيز العناصر منخفضاً جداً عند العمق 12cmوخاصة لتركيز كل من الفاناديوم والكوبالت (V:4.51µg/l)،(Co:6,42µg/l)الذي سجل انخفاضاً ملحظاً مقارنة مع تركيز(30,98mg/l) للحديد، (18,48mg/l) من أجل المنغنيز.يبين الجدول(11) متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الربيع.

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + 3/2H_2O \longrightarrow 2H^+ + FeOOH \quad (5)$$

$$Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + 5/2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+ \quad (6)$$




**الشكل(7): متوسط تغيرات تركيز العناصر في المياه المسامية البحرية بدلالة العمق في الفترة من 2012/3/4 ولغاية 2012/5/3(فصل الربيع)**

**الجدول (11): متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الربيع .**

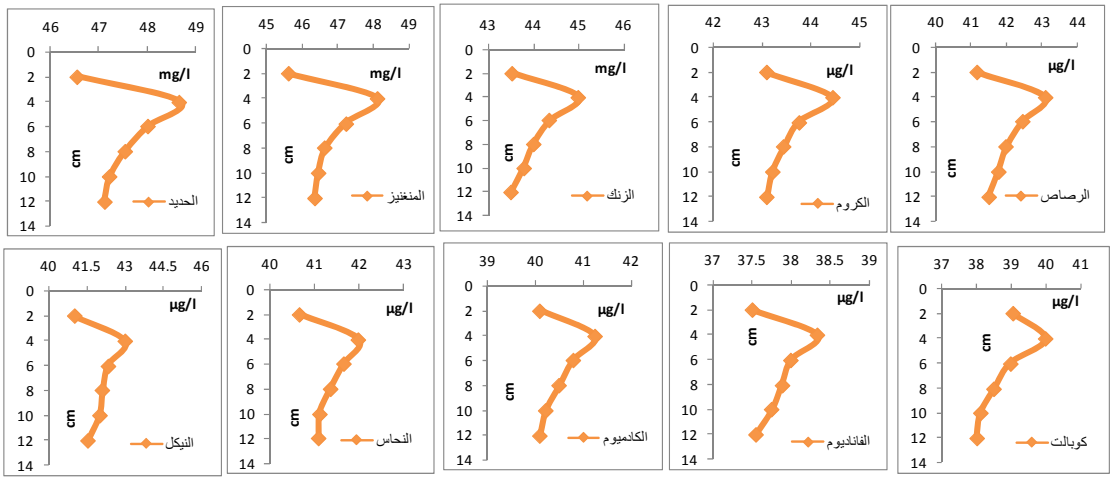
| العمق cm | الحديد mg/l | المنغنيز mg/l | الزنك mg/l | الكروم µg/l | الرصاص µg/l | النيكل µg/l | النحاس µg/l | الكادميوم µg/l | الكوبالت µg/l | الفاناديوم µg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 31.47 ±2.1 | 19.23 ±1.1 | 17.00 ±0.8 | 14.64 ±0.5 | 12.78 ±0.4 | 10.00 ±0.3 | 8.76 ±0.3 | 6.71 ±0.1 | 6.58 ±0.3 | 4.67 ±0.3 |
| 4 | 32.51 ±2.2 | 20.01 ±1.4 | 18.02 ±1.2 | 16.67 ±0.9 | 14.99 ±0.7 | 11.8 ±0.4 | 9.87 ±0.3 | 7.78 ±0.2 | 7.11 ±0.3 | 6.2 ±0.3 |
| 6 | 31.48 ±1.9 | 19.00 ±1.2 | 17.51 ±1.02 | 15.55 ±0.8 | 12.12 ±0.4 | 10.7 ±0.3 | 8.52 ±0.2 | 6.66 ±0.2 | 6.2 ±0.2 | 4.67 ±0.2 |
| 8 | 31.26 ±1.8 | 18.69 ±1.00 | 16.7 ±0.9 | 14.35 ±0.5 | 11.57 ±0.3 | 10.1 ±0.3 | 8.32 ±0.2 | 6.43 ±0.3 | 5.7 ±0.2 | 4.58 ±0.1 |
| 10 | 31.06 ±1.8 | 18.57 ±0.9 | 16.58 ±0.8 | 14.01 ±0.5 | 10.87 ±0.4 | 9.5 ±0.2 | 8.29 ±0.1 | 6.4 ±0.4 | 5.00 ±0.2 | 4.54 ±0.1 |
| 12 | 30.98 ±1.5 | 18.48 ±0.7 | 16.49 ±0.8 | 13.99 ±0.3 | 10.6 ±0.4 | 8.9 ±0.2 | 8.21 ±0.1 | 5.87 ±0.1 | 4.65 ±0.1 | 4.51 ±0.1 |

### 4.2.تغيرات تركيز العناصر المعدنية في طور المياه المسامية في فصل الصيف:

أشارت النتائج إلى أن متوسط تركيز العناصر المعدنية تبعاً لتوزعها في المياه المسامية البحرية كانت وفق الآتي :Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Ni>Cu>Cd>Co>V. كما بينت نتائج الدراسة ارتفاع تركيز الحديد والمنغنيز عموماً في المياه المسامية البحرية عند عمق 4cmمقارنةً مع بقية العناصر، بينما كان تركيز الكادميوم و االفاناديوم هو الأقل، الشكل(8)، حيث سجلت بعض القيم على الترتيب (Fe:48,66mg/l)، (Mn:48,11mg/l)، (V:38,33µg/l), (Cd:41,23µg/l). يبين الجدول(12) متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الصيف. إذ تم إهمال تركيز الطبقة السطحية التي تحدث فيها عملية ادمصاص للشوارد المعدنية على أكاسيد الحديد والمنغنيز بوجود أوكسجين الهواء، بعد ذلك تترسب هذه الأكاسيد في الطبقات المرجعة (نقص في تركيز الأوكسجين المذاب) وتحدث لها عملية إرجاع بوساطة البكتريا المرجعة محررة جميع الشوارد المدمصة على سطحها المعادلات(7–8) التي تنتشر بدورها إلى الطبقات السطحية مما يسبب ارتفاع التركيز ليبلغ أعلى قيمة في القمة 4cm، حيث تنتشر شوارد الحديد المتحررة إلى الطبقات السطحية لتتأكسد من جديد وتترسب بعد أن تدمص المعادن على سطحها[15]:

$$CH_2O + 3H^+ + 2MnO_2 \longrightarrow 2Mn^{2+} + HCO_3^- + 2H_2O \qquad (7)$$

يوضح الشكل (8)، أن أدنى قيمة لتركيز جميع المعادن تكون في 12cm. إذ تراوح تركيز العناصر على النحوالآتي(47,12mg/l) للحديد، (46,34 mg/l) من أجل المنغنيز، وسجل الفاناديوم والكوبالت أدنى قيمة للتركيز (V:37,55 µg/l)،(Co:38µg/l).




**الشكل(8): متوسط تغيرات تركيز العناصر المعدنية بدلالة العمق في المياه المسامية البحرية في الفترة من 2012/6/5 حتى2012/8/4 (فصل الصيف).**

**الجدول(12):متوسط تغيرات تركيز المعادن المدروسة مع قيم الخطأ المطلق تبعا للعمق في فصل الصيف .**

| العمق | الحديد mg/l | المنغنيز mg/l | الزنك mg/l | الكروم µg/l | الرصاص µg/l | النيكل µg/l | النحاس µg/l | الكادميوم µg/l | الكوبالت µg/l | الفاناديوم µg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 46.55 ±3.16 | 45.63 ±2.82 | 43.51 ±2.1 | 43.08 ±1.7 | 41.17 ±1.48 | 41.23 ±1.3 | 40.66 ±1.21 | 40.08 ±1.1 | 39.05 ±0.7 | 37.51 ±0.75 |
| 4 | 48.6 ±3.4 | 48.11 ±3.3 | 45.00 ±3.06 | 43.21 ±2.3 | 43.09 ±1.7 | 43.00 ±1.72 | 41.99 ±1.4 | 41.23 ±1.2 | 39.98 ±0.9 | 38.33 ±0.9 |
| 6 | 48.00 ±2.97 | 47.23 ±3.3 | 44.35 ±2.66 | 43.43 ±2.17 | 42.45 ±1.48 | 42.33 ±1.26 | 41.63 ±1.16 | 40.77 ±0.8 | 38.96 ±0.9 | 37.99 ±0.7 |
| 8 | 47.54 ±2.86 | 46.64 ±3.03 | 44.00 ±2.2 | 43.74 ±2.01 | 42.00 ±1.26 | 42.10 ±1.26 | 41.35 ±1.03 | 40.48 ±0.8 | 38.50 ±0.8 | 37.88 ±0.7 |
| 10 | 47.22 ±3.06 | 46.45 ±2.78 | 43.78 ±1.9 | 44.43 ±1.70 | 41.77 ±1.25 | 42.00 ±1.05 | 41.12 ±0.9 | 40.21 ±0.6 | 38.11 ±0.8 | 37.75 ±0.6 |
| 12 | 47.12 ±2.78 | 46.34 ±2.68 | 43.51 ±1.74 | 43.08 ±1.72 | 41.76 ±1.2 | 41.55 ±0.83 | 41.10 ±0.8 | 40.09 ±0.6 | 38.00 ±0.8 | 37.55 ±0.6 |

قيم معاملات الارتباط $R^2$بين تركيز العناصر المدروسة والعمق في الطور الرسوبي في الفصول الأربعة:

| معاملات الارتباط | فصل الخريف | فصل الشتاء | فصل الربيع | فصل الصيف |
|---|---|---|---|---|
| Fe | 0.496 | 0.312 | 0.317 | 0.436 |
| Mn | 0.569 | 0.034 | 0.186 | 0.132 |
| Zn | 0.032 | 0.003 | 0.268 | 0.162 |
| Cr | 0.002 | 0.648 | 0.444 | 0.082 |
| Pb | 0.035 | 0.368 | 0.329 | 0.007 |
| Ni | 0.022 | 0.037 | 0.057 | 0.074 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cd | 0.060 | 0.037 | 0.256 | 0.002 |
| Cu | 0.001 | 0.513 | 0.259 | 0.461 |
| Co | 0.016 | 0.195 | 0.029 | 0.290 |
| V | 0.504 | 0.112 | 0.456 | 0.242 |

قيم معاملات الارتباط $R^2$ بين تركيز العناصر المدروسة و العمق في طور المياه المسامية في الفصول الأربعة

| معاملات الارتباط | فصل الخريف | فصل الشتاء | فصل الربيع | فصل الصيف |
|---|---|---|---|---|
| Fe | 0.049 | 0.463 | 0.104 | 0.020 |
| Mn | 0.475 | 0.462 | 0.118 | 0.015 |
| Zn | 0.315 | 0.462 | 0.496 | 0.141 |
| Cr | 0.799 | 0.398 | 0.500 | 0.161 |
| Pb | 0.638 | 0.678 | 0.559 | 0.039 |
| Ni | 0.878 | 0.357 | 0.496 | 0.002 |
| Cd | 0.008 | 0.573 | 0.557 | 0.155 |
| Cu | 0.312 | 0.437 | 0.652 | 0.006 |
| Co | 0.355 | 0.357 | 0.058 | 0.683 |
| V | 0.858 | 0.226 | 0.578 | 0.081 |

لحظ من العلاقات و الأشكال السابقة وجود علاقة ارتباط ضعيفة نسبياً في جميع مراحل الدراسة، وقد يعود سبب ذلك إلى :

1- طبقات الرسوبيات المختلفة على طول العمود الرسوبي .

2- اختلاف جريان النهر، والرياح وحركة المد والجزر حسب الفصل.

3- اختلاف النشاطات البشرية حسب الفصل.

كل هذه العوامل تؤدي إلى وجود عدم ارتباط في النتائج، وكما يمكن القول بشكل عام، إن تركيز العناصر المدروسة يكون عالياً نسبياً في الطبقات الأوكسجينية ثم يقل تدريجياً مع العمق(فقيرة بالأوكسجين) وهذا يدل على أن عمليات الأكسدة والإرجاع ( الكيميائية والبكتيرية ) تلعب الدور الأساسي في عملية انتقال العناصر ما بين الطور الصلب ( الرسوبي) والطور السائل (المياه المسامية)[7] .

## الاستنتاجات والتوصيات:

-يتزايد تركيز العناصر المعدنية (Cu , Cr , Cd , Zn ,V, Fe, Ni ,Co, Pb &Mn) عند الانتقال من المياه البحرية إلى المياه النهرية وصولاً إلى مياه المصب.

-يتزايد تركيز المعادن في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي مقارنة مع قيمها في طور المياه المسامية التي سجلت انخفاضاً ملحوظاً في قيم التركيز لجميع المعادن المدروسة في جميع جولات الاعتيان.

-تكون تركيز العناصر المدروسة في الطورين الرسوبي والمياه المسامية أعلى خلال فصلي الصيف والربيع، بينما ينخفض خلال فصلي الشتاء والخريف.

-ترتبط تغيرات تركيز العناصر المعدنية مع بعضها بشكل جيد مما يشير إلى تشابه في سلوكها في رسوبيات مصب نهر الكبير الشمالي.

-يساهم مصب نهر الكبير الشمالي في الحد من تلوث البيئة البحرية، وذلك من خلال عمله بوصفه مصفاة تعمل على ترسيب وإزالة الملوثات المعدنية القادمة مع مياه النهر، وهذا ما أشارت إليه جميع الدراسات المتعلقة بالمصبات والعناصر المعدنية فيها[23].

**المراجع:**


1- BARTON, J.AND SHERWOOD, J. *Estuary opening management in Western Victoria: An information analysis.* Parks Victoria Technical Series, Melbourne. No. 15, 2004, 111.

2- DUPONT, J.P.; LAFITE,R.;HUAULT,F.M.;HOMMERIL,P.AND MEYER,R . *Continental /marine ratio changes in suspended and settled matter across a macrotidalestuary(the Seine estuary ,north western France)*.International journal Marine Geology.Geochemistry and Geophysics,France**.**120,1994,27-40.

3-MORRIS, A, W; ALLEN, J,I; HOWLAND, R, M AND WOOD, R, G. *The estuary plume zone: source or sink for land-derived nutrient discharge*. Estuarine Costal and Shelf Science**.**40,1955, 387-402.

4- FANG, T.H.AND LIN, C.L. *Dissolved and Particulate Trace Metals and Their Partitioning in a Hypoxic Estuary: The Tanshui Estuary in Northern Taiwan.* Estuaries. Vol. 25,No. 4A, 2002, 598-607 .

5- CHESTER,R**.** *sediment interstitisl water and diagenesis*.Marine Geochemistry.1990,468-528.

6- AHUMADA[1],R.; RUDOLPH[1],A.;GONZALEZ[1],E.; FONES[2],G.;SALDIAS[3],G.ANDRUDOLPH[3] , R.A. *Dissolved trace metals in the water column of Reloncaví Fjord, Chile. Vol.* 39*,No.3, 2011, 567- 574.*

7- SALBU,B.AND STEINNES,E. *Trace Elements in Natural Waters*. CRC Press,Boca Raton.1995,117-150.

8 - HILL,S. J .*Speciation of trace metals in the environment*. Chemical Society Reviews.Vol.26,1997, 291-298.

9- *IAEA. Laboratory Procedure Book.*Marine Environment Laboratory, Monaco,2006, 45.

10- LION,L.W.;ALTMANN,R.S.AND LECKIE,J.O.*Trace-metals adsorption characteristics of estuarine particulate matter:evaluation of contribution of Fe/Mn oxides and organic surface coatings***.**Environ.Sci.Technol.16,1982,660.

11- LU,C.S. J.AND CHEN ,K.Y.*Migration of trace metals in interfaces of seawater and polluted surficial sediments*. Environ.Sci.Technol**.**11,1977,174.

12- LIBES, S.M. *Introduction to marine biogeochemistry***.** Elsevier, New York,2009, 910.

*13*–TABATA,M; GHAFFAR , A.;NISHIMOTO, J.; YAMAMOTO, K.AND ETO, Y.*Distribution of Heavy Metals in Interstitial Waters and Sediments at Different Sites in Ariake Bay, Japan* .European Water Association (EWA).2007.1-24**.**

14-V, DEVALLOIS.; P. BOYER.AND B, COULOMB. *Mobility of trace metals in freshwater sediments by coupling solid-liquid exchanges, biogeochemical reactions and interstitial diffusion* .EDP Sciences .VOL. 44, NO◦ 5, 2009,525–530.

15- TESSIER,A.;RAPIN,F.AND CARIGNAN,R.*Trace metals in oxic lake sediments:possible adsorption onto ironOxyhydroxides*.Geochim.Cosmochim**.**Acta. 49,1985,183-194.

16- DAVISON,W.;WOOF,C.AND RIGG,E.*The dynamics of iron and manganese in a seasonally anoxic lake,direct measurement of fluxes using sediment traps*.limnol Oceanogr.Vol.27,No.6,1982,987-1003.

17-SONG,Y.;MULLER,G.*Sediment-Water Interactions in Anoxic Freshwater Sediments:Mobility of Heavy Metals and Nutrients*.Lecture Notes in Earth Sciences, Springer.81,1999,6-101.

18- CARIGNAN,R.ANDTESSIER,A.*Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion*.Science.228,1985,1524-1526.

19- NRIAGU,J.O.AND COKER,R.D.*Trace metals in humic and fulvic acids from lake Ontario sediments*.Environ.Sci.Technol.14,1980,433

20- MOORE,J.N.;FICKLIN,W.H.ANDJOHNS,C.*Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments*. Environ.Sci.Techno**.**22,1988,432-437.

21- عصام محمد، هشام أبظلي ، نور الدين يوسف.(1994). تحديد آثار بعض العناصر المعدنية الثقيلة في المياه الشاطئية المقابلة لمدينة بانياس بطريقة الامتصاص الذري. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية سلسلة العلوم الأساسي ، العدد(4)، ص:41-64.عدد خاص بمعهد البحوث البحرية.

22- لما عبدالله.(2008). دراسة سلوك الكبريت في الرسوبيات الشاطئية لمصب نهر الكبير الشمالي. جامعة تشرين ، المعهد العالي للبحوث البحرية. ص:1- 64.

23-أسامة عبدو.(2008). دراسة كيميائية لسلوك وتوزع بعض العناصر المعدنية في مياه مصبات الأنهار وعلاقتها بالملوحة تطبيق على مصب نهر الكبير الشمالي. جامعة تشرين، كلية العلوم، ص :1 -82.