

Studying the effect of grain size on the concentration of lead and cadmium of modern marine sediments dispersed along the beach of Tartous city.

Dr. Samer Ghadeer Ghadeer*
Dr. Hussam Eddin Laika**

(Received 1 / 11 / 2021. Accepted 27 / 4 /2022)

□ ABSTRACT □

Grain size, sorting, skewness, and kurtosis studies are of great importance in order to texturally characterize the sedimentary environments. These parameters are useful in characterizing the dynamic beach environment, which is of potential interest for research in natural resources and in the interpretation of marine sediment pollution.

The purpose of this research is to investigate the concentrations of cadmium (Cd) and lead (Pb) in the modern marine sediments of the beach of Tartous city and link them with the granular composition of the sediments on the one hand and with the amount of organic matter on the other hand. Samples were taken from six different locations on the beach of Tartous city.

The results of this study showed almost complete control of sand with the presence of some gravel sand, which in turn indicates high energy conditions. An important correlation was observed between the change in the concentrations of the studied mineral elements (Cd and Pb) and the quality of sediments and the amount of organic matter on the one hand, and with the difference in the quality and sources of pollution on the other hand.

The concentrations of cadmium values ranged (71.3 - 9.7 mg/kg), and lead 38.5 - 5.25 mg/kg) consistent with a rise in the percentage values of the organic matter (3.87 - 15.17%) respectively, where the concentrations of the studied elements increased in the fine sedimentary samples due to the increase of the qualitative surface in the sites (St2, St3, & St4 St5) affected by sewage water compared to the rest of the sites ((St1: near the new port of Arwad) (St6: Porto Tartous tourist facility)) with fine sandy and coarse sandy sediments with the presence some gravel.

Keywords: Grain size, heavy metal elements, cadmium, lead, organic matter, modern marine sediments of Tartous Beach.

* Associate professor Department of Chemistry–High Institute of Marine Research- Tishreen University- Lattakia- Syria
samer.ghader@gmail.com

** Associate professor, Department of Marine Geology, High Institute of Marine Research, Tishreen University , Latakia, Syria.
hussamlaika71@gmail.com

دراسة تأثير الحجم الحبيبي للرسوبيات البحرية الحديثة على تراكيز عنصري الرصاص والكاديوم في الشاطئ المقابل لمدينة طرطوس

د. سامر غدير غدير*

د. حسام الدين كريم لايقه**

(تاريخ الإيداع 1 / 11 / 2021. قُبِلَ للنشر في 27 / 4 / 2022)

□ ملخص □

تعتبر دراسات الحجم الحبيبي، الفرز، الإلتواء والتفرطح ذات أهمية كبيرة في تحديد تراكيب البيئات الرسوبية. إن هذه المعاملات مفيدة في توصيف بيئة الشاطئ الديناميكية والتي قد تكون ذات أهمية للبحث في الموارد الطبيعية وفي المساهمة في تفسير تلوث الرسوبيات البحرية.

يهدف هذا البحث إلى التحري عن تراكيز كل من عنصري الكاديوم (Cd) و الرصاص (Pb) في الرسوبيات البحرية الحديثة للشاطئ المقابل لمدينة طرطوس وربطها مع التركيب الحبيبي للرسوبيات من جهة ومع كمية المادة العضوية من جهة ثانية. تم الاعتيان من ستة مواقع مختلفة على الشاطئ المقابل لمدينة طرطوس.

أظهرت الدراسة سيطرة شبه كاملة للرمال مع وجود بعض الرمال الحصوية، معتدلة الفرز، ذات ميل سلبي جداً، ومعتدلة التفرطح والتي بدورها تدل على شروط طاقة عالية متذبذبة أحياناً تنشط فيها عمليات الحت والتعرية. لوحظ وجود ارتباط هام بين تغير تراكيز العناصر المعدنية المدروسة (Cd and Pb) ونوعية الرسوبيات وكمية المادة العضوية من جهة، وباختلاف نوعية ومصادر التلوث من جهة أخرى.

تراوحت تراكيز قيم الكاديوم (mg/kg) 9.7 - 71.3 ، والرصاص (mg/kg) 5.25- 38.5 متوافقة مع ارتفاع لقيم النسب المئوية للمادة العضوية فكانت على التوالي (3.87 - 15.17%)، حيث ارتفعت تراكيز العناصر المدروسة في العينات الرسوبية الناعمة جداً وذلك لزيادة السطح النوعي في المواقع (St1, St2, St3, & St4) المتأثرة بمياه الصرف الصحي مقارنة مع بقية المواقع ((St1: قرب مرفأ أرواد الجديد) (St6: منشأة سياحية بورتو طرطوس)) ذات الرسوبيات الرملية الناعمة والرملية الخشنة مع وجود حصى على التوالي.

الكلمات المفتاحية: الحجم الحبيبي، العناصر المعدنية الثقيلة، الكاديوم، الرصاص، المادة العضوية، الرسوبيات البحرية الحديثة لشاطئ طرطوس

* استاذ مساعد - قسم الجيولوجيا البحرية -المعهد العالي للبحوث البحرية -جامعة تشرين -اللاذقية -سورية.
samer.ghader@gmail.com

** استاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية -المعهد العالي للبحوث البحرية -جامعة تشرين -اللاذقية -سورية.
hussamlaika71@gmail.com

مقدمة:

تشمل البيئة كل ما يحيط بالإنسان من مكونات طبيعية حية وغير حية، وقد وجدت بشكل متوازن بين كل عنصر من عناصرها بما يكفل توازنها وقدرتها على توفير سبل الحياة، إلا أن تنوع الأنشطة البشرية ساهم بشكل كبير في تلوث البيئة واختلال التوازن الطبيعي (Vertinsky, 2021)

تعد المعادن مكونات طبيعية في القشرة الأرضية، لكن ساهم زيادة الأنشطة البشرية (الصناعية، الزراعية والمدنية) مثل تصريف مياه الصرف الصناعي والصحي، احتراق الوقود الأحفوري، المخصبات، المبيدات، مجتمعة مع بعض المصادر الطبيعية كالبراكين و تجوية الصخور في زيادة تراكيز العناصر المعدنية في مكونات البيئة (El-Diwani and El-Rafie, 2008; Idrees, 2009)

تعد بعض العناصر ضمن تراكيز محددة ضرورية لنمو الأحياء (Cu, Fe, Zn...)، وبعضها الآخر سام ولو وجد بتراكيز قليلة (Pb, Cd, As, Hg.) (Idris, 2008; Luo et al., 2014; Kumar et al., 2020) حيث يؤدي تزايد تراكيزها في البيئة البحرية (مياه، أحياء ورسوبيات) إلى مشاكل خطيرة، وذلك نتيجة استقرارها فيها لكونها ذات طبيعة مقاومة وغير قابلة للتفكك الحيوي، هذا بالإضافة إلى قدرتها على التراكم عن طريق السلسلة الغذائية (Weber et al., 2021 Hazrat et al., 2019; Chen et al. 2020)

تعد الرسوبيات مستودعات لمصادر الملوثات في النظم المائية نتيجة تغير خواصها الفيزيوكيميائية (Evans et al., 2003; Rainey et al., 2003; Pekey, 2006) حيث تدمص العناصر المعدنية الثقيلة على سطح المواد المعلقة والدقائق الجزيئية لتستقر وتتراكم لاحقاً في الرسوبيات (Okafor and Opuene, 2007; Mohiuddin et al., 2010; Khan et al., 2017;) تختلف حركية العناصر الثقيلة في الرسوبيات من عنصر إلى آخر، وحسب (Alloway and Steinnes, 1999) يمكن تقسيمها إلى ثلاث مجموعات:

1- عناصر مرتفعة الحركة مثل Zn and Cd.

2- عناصر متوسطة الحركة مثل Cu and Ni

3- عناصر منخفضة الحركة مثل Cr and Pb

علماً أن حركية العنصر وانتشاره في الرسوبيات يتعلق بعملية إدمصاص العنصر، بقيمة الـ pH، نسبة المادة العضوية، الحجم الحبيبي وطبيعة الرسوبيات، مصدر العنصر وعوامل الأكسدة والإرجاع والنشاط البيولوجي ورطوبة وحرارة الرسوبيات وسعة التبادل الكاتيوني (Ure et al., 1993; Davidson et al., 1994; Yang et al., 2004). أكدت الكثير من الدراسات العالمية على ضرورة إعادة تقييم توزيع المعادن في الرسوبيات السطحية البحرية الحديثة وذلك بسبب التلوث العالي بالمعادن الثقيلة في النظام البيئي للمناطق الساحلية (Idris, 2008; Khan et al., 2017)

يعد هذا البحث استكمالاً لبحث قيد النشر، يقدم دراسة مفصلة للتركيب الحبيبي للرسوبيات الحديثة في الشاطئ المقابل لمدينة طرطوس وتحديد النسبة المئوية للمادة العضوية فيها بالإضافة إلى دراسة تغيرات سرعة واتجاه التيارات البحرية (طاقة الوسط) وأثارهم على تغير تراكيز عنصري الرصاص والكاديوم في الرسوبيات الرملية المدروسة.

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

تأتي أهمية هذا البحث من دراسة تأثير الحجم الحبيبي للرسوبيات البحرية السطحية الحديثة على محتواها من العناصر المعدنية الثقيلة وبالتحديد تراكيز عنصري الرصاص والكاديوم، وذلك لتقييم حالة التلوث على منطقة الدراسة.

أهداف البحث:

يهدف هذا البحث إلى:

1. دراسة التركيب الحبيبي والمعاملات الإحصائية للرسوبيات الشاطئية الحديثة للوقوف على طبيعة ونوعية الرسوبيات، منشأ هذه الرسوبيات وطاقة الوسط (مدى انتقال الرسوبيات).
2. تحديد تراكيز عنصر الرصاص (Pb)، والكاديوم (Cd) في الرمال الشاطئية البحرية الحديثة المقابلة لمدينة طرطوس.
3. دراسة العلاقة بين التركيب الحبيبي للرسوبيات المدروسة وتراكيز العناصر من جهة، و كمية المادة العضوية وتراكيز بعض العناصر المعدنية الثقيلة من جهة ثانية.

طرائق البحث ومواده

منطقة الدراسة:

تم جمع 18 عينة من الشاطئ المقابل لمدينة طرطوس في شتاء 2021، حيث تم اختيار ست مواقع مختلفة بطبيعة الأنشطة البشرية فيها، كما تم أخذ ثلاث محطات من كل موقع المسافة بينها 500m لتعطي فكرة أوضح عن تراكيز العناصر من جهة، وعن تأثير الموقع الجغرافي من جهة أخرى (الشكل 1) ويبين الجدول 1 المواقع الاحداثية للمواقع المدروسة.



الشكل (1): يمثل موقعان اعتيان أنواع مختلفة من الرمال المدروسة

الجدول (1): يمثل رموز واحاثيات مواقع العينات الرسوبية المدروسة على شاطئ مدينة طرطوس.

رمز الموقع	رمز المحطات	احداثيات الموقع
St1	St1-1	34° 87' 93" N 35° 87' 99"E
	St1-2	34° 88' 01" N 35° 88' 08"E
	St1-3	34° 87' 04" N 35° 87' 09"E
St2	St2-1	34° 88' 11" N 35° 87' 97"E
	St2-2	34° 88' 15" N 35° 87' 97"E
	St2-3	34° 88' 18" N 35° 87' 95"E
St3	St3-1	34° 88' 24" N 35° 87' 92"E
	St3-2	34° 88' 28" N 35° 87' 92"E
	St3-3	34° 88' 31" N 35° 87' 89"E
St4	St4-1	34° 88' 37" N 35° 87' 87"E
	St4-2	34° 88' 40" N 35° 87' 87"E
	St4-3	34° 88' 44" N 35° 87' 85"E
St5	St5-1	34° 88' 49" N 35° 87' 79"E
	St5-2	34° 88' 58" N 35° 87' 78"E
	St5-3	34° 88' 69" N 35° 87' 67"E
St6	St6-1	34° 89' 109" N 35° 87' 56"E
	St6-2	34° 89' 12" N 35° 87' 56"E
	St6-3	34° 89' 15" N 35° 87' 54"E

الأجهزة والمواد المستخدمة في البحث:

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- هزاز ميكانيكي بأقطار مختلفة.
- جهاز امتصاص ذري (Atomic Absorption Spectrophotometer: AAS) موديل 220 Varian المتوفر في مخابر المعهد العالي للبحوث البحرية.

- فرن تجفيف ماركة Bleu M.
- جهاز قياس pH درجة حرارة وملوحة المياه البحرية (WTW) موديل Malti340i.
- أدوات مخبرية وزجاجية مختلفة.
- مرمدة كهربائية.
- ميزان حساس $\pm 0.0001g$.
- **المواد الكيميائية المستخدمة:**
- حمض الآزوت المركز (HNO_3) عالي النقاوة (57%) من شركة TEKIM.
- حمض كلور الماء المركز (HCl) عالي النقاوة (37%) من شركة Panreac.
- حمض فلور الهيدروجين (HF) عالي النقاوة (40%) من شركة Che-LAB.
- حمض البوريك (H_3BO_3) عالي النقاوة (Merk).
- بيروفوسفات الصوديوم (Sodium Hexametaphosphate) $(12 NaPO_3)-13 Na_2O$ عالية النقاوة.
- محاليل قياسية للعنصرين المدروسين ($1000 mg/l$) (Merck).

الأعمال المخبرية:

تحديد النسبة المئوية للرطوبة:

تم أخذ وزنة معينة من العينة الرسوبية الرطبة والمتجانسة المدروسة في جفنة صغيرة، ثم وضعت في فرن تجفيف عند درجة حرارة $105^{\circ}C$ لمدة 24 ساعة للتخلص من الرطوبة وذلك حتى ثبات الوزن تماماً، ثم حساب النسبة للرطوبة عن طريق عملية الفرق بين الوزن الجاف والوزن الرطب (Heiri *et al.*, 2001).

دراسة التركيب الحبيبي:

تم تجفيف العينات الرسوبية في فرن التجفيف (Bleu M) عند الدرجة $105^{\circ}C$ لمدة 24 ساعة وذلك حتى تمام التجفيف وثبات الوزن ليتم التخلص من الرطوبة (Heiri *et al.*, 2001). ثم تم القيام بإجراء فرز حبيبي للرسوبيات (100gr) باستخدام مناخل متعددة الأقطار (6mm & 4mm, 2mm, 1mm, 0.5mm, 0.25mm, 0.125mm, 0.063mm) والمتوفرة في المعهد العالي للبحوث البحرية، حيث خضعت العينات التي مرت من المنخل ذو القطر 0.063mm والتي كانت أوزانها أكثر من 12g لتجارب الهيدروميتر بهدف معرفة طبيعة و نوعية هذه الرسوبيات. تم استخدام برنامج USGS GSSTA بالاعتماد على المعاملات الإحصائية الترسيبية للحجم الحبيبي بغية معرفة حجم الحبيبات الرسوبية وذلك باستخدام دالة فاي (ϕ : phi notation) حيث إن $\phi = -\log^2 x$ (حيث x تعني القيمة المعطاة بـ mm لقطر الحبيبات الرسوبية) (Poppe *et al.*, 2003, 2004 & 2008) وذلك بهدف إعطاء معلومات تفيد في تفسير النتائج كما يلي:

- **معامل المتوسط البياني الشامل (Mean Size: Mz):** المتوسط البياني الشامل (Mz) هو متوسط حجم الحبيبات، حيث كلما تناقص حجم الحبيبات كلما كانت قيمة هذا المعامل أكبر ويعطينا فكرة عن طاقة الوسط ومقدار القوة المطبقة على منطقة الدراسة ودور كل من الرياح والمياه في نقل الحبيبات الرسوبية. يحسب معامل التشتت من العلاقة:

$$M_z = \frac{\phi 16 + \phi 50 + \phi 84}{3}$$

• حيث أن:

Ø16: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 16%.

Ø50: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 50%.

Ø84: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 84%.

• **معامل الفرز (Standard Deviation: D)**: هو معامل يعبر عن مدى القوة التي تحدد وتتحكم في توزيع الرسوبيات، إذ تدل القيم الكبرى على حدوث فرز سيئ وقليل للرسوبيات في أثناء عملية النقل والترسيب، بينما تدل القيم المنخفضة لمعامل الفرز على حدوث الفرز الجيد من خلال طاقة الوسط التي تلعب دور في عمليات النقل والترسيب. يحسب معامل الفرز من العلاقة:

$$\sigma_I = \frac{\phi 84 - \phi 16}{4} + \frac{\phi 95 - \phi 5}{6.6}$$

• حيث أن:

Ø5: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 5%.

Ø16: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 16%.

Ø84: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 84%.

Ø95: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 95%.

• **معامل الالتواء (Skewness: SK)**: يستخدم هذا المعامل في تحديد ميل المنحني، فإذا كان الميل بالاتجاه الإيجابي فهذا يدل على أن المنطقة تميل إلى أن تكون منطقة ترسيب وبالتالي زيادة في الرسوبيات الناعمة على حساب الحبيبات الأخرى، أما في حال كان ميل المنحني بالاتجاه السالب، فهذا يدل على أن المنطقة تجري فيها عمليات حت وتعرية وزيادة في الرسوبيات الأكثر خشونة، أما المنحني المتمائل فيدل على وجود كل من الرسوبيات الناعمة والخشنة وتوزعها توزيعاً متماثلاً. يحسب معامل الالتواء من العلاقة:

$$SK = \frac{\phi 16 + 2\phi 84 - 2\phi 50}{2(\phi 84 - \phi 16)} + \frac{\phi 5 + \phi 95 - 2\phi 50}{2(\phi 95 - \phi 5)}$$

• حيث أن:

Ø5: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 5%.

Ø16: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 16%.

Ø50: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 50%.

Ø84: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 84%.

Ø95: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 95%.

• **معامل التفرطح البياني (Kurtosis: K)**: يستخدم هذا المعامل في قياس نسبة الفرز بين طرفي المنحني و في الجزء المتوسط، فإذا كان الرسوبيات في المناخل الوسطى (1-0.250mm) يكون الفرز جيد جداً. وبالنتيجة، يوصف المنحني بأنه شديد التفرطح أي أنه ذو قمة حادة (leptokurtic)، وبالعكس يكون المنحني مسطحاً ومنبسطاً

(platykurtic) إذا كان توزيع الرسوبيات في المناخل الأعلى (1-6mm) والأخفض (0.250-0.063mm) من الوسطى (1-0.250mm)، وبالتالي تكون عملية الفرز جيدة في الأطراف أفضل مقارنة مع الجزء الأوسط.

يحسب معامل التفرطح من العلاقة:

$$K = \frac{\phi 95 - \phi 5}{2.44(\phi 75 - \phi 25)}$$

حيث أن:

Ø5: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 5%.

Ø25: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 25%.

Ø75: هي قيمة فاي الموافقة للنسبة المئوية 75%.

• **معامل الوسيط البياني (Median : Md)** : يعبر عن قطر الحبيبات المقابل للنسبة 50% على المنحني الترددي التكراري ويمكن أن يعبر عنه بوحدة القياس (mm) أو بدالة (Ø)، مع العلم أن هذا المعامل لا يعبر غالباً عن الحجم الكلي للرسوبيات، لذلك يفضل عدم الاعتماد عليه (Gee et al., 1986)

تم تصنيف الرسوبيات البحرية الشاطئية ورسم مثلث قوام يبين التوزيع الحجمي للحبيبات من خلال برنامج SEDPLOT وهو كالبرنامج السابق مكتوب بلغة Visual Basic 6.0 حيث يعطى لهذا البرنامج النسب المئوية لكل من الحصى والرمل والطين ويستخدم تصنيفي العالمين Shepard (1954) أو Folk (1974) ونحن في بحثنا هذا استخدمنا تصنيف العالم Folk.

الجدول (2): المعاملات الإحصائية الترسيبية للحجم الحبيبي وما يقابلها من دلائل ومؤشرات وفقاً لـ Folk & Ward (1957)

Inclusive graphic mean size (MzØ)	Inclusive graphic standard deviation (ØgØ)
2 - 1 Ø gravel حصى	< 0.35 Ø very well sorted فرز جيد جداً
1 - 0 Ø very coarse sand رمال خشن جداً	0.35 - 0.50 Ø well sorted فرز جيد
0 - 1 Ø coarse sand رمال خشن	0.50 - 0.71 Ø moderately well sorted فرز معتدل جيد
1 - 2 Ø medium sand رمال متوسطة	0.71 - 1.00 Ø moderately sorted فرز معتدل
2 - 3 Ø fine sand رمال ناعمة	1.00 - 2.00 Ø poorly sorted فرز سيئ
3 - 4 Ø very fine sand رمال ناعمة جداً	2.00 - 4.00 Ø very poorly sorted فرز سيئ جداً
4 - 5 Ø coarse silt سلت خشن	> 4.00 Ø extremely poorly sorted فرز سيئ للغاية
5 - 6 Ø medium silt سلت متوسط	
6 - 7 Ø fine silt سلت ناعم	
Inclusive graphic skewness (Sk)	Inclusive graphic kurtosis (k _c)
+ 1.0 - + 0.3 very positively skewed مائل جداً نحو الإيجابي	< 0.67 very platykurtic مسطح جداً
+ 0.3 - + 0.1 positively skewed مائل نحو الإيجابي	0.67 - 0.90 platykurtic مسطح
+ 0.1 - - 0.1 nearly symmetrical شبه متماثل	0.90 - 1.11 mesokurtic متوسط التفرطح
0.00 perfect symmetrical متماثل تماماً	1.11 - 1.50 leptokurtic مفرطح
- 0.1 - - 0.3 negatively skewed مائل نحو السلي	1.50 - 3.00 very leptokurtic مفرطح جداً
- 0.3 - - 1.0 very negatively skewed مائل جداً نحو السلي	>3.00 extremely leptokurtic مفرطح للغاية

تحديد النسبة المئوية للمادة العضوية في العينات الرسوبية:

تم تقدير كمية المادة العضوية وفق الطريقة المطبقة من قبل Ben-Dor and Banin (1989) والتي تعتمد على مبدأ فرق الوزن، وذلك بحرق العينة الرسوبية عند درجات حرارة عالية (550°C) باستخدام مرمدة لمدة أربع ساعات حتى تمام الترميد. تترك العينة لتبرد في درجة حرارة الغرفة ليتبثى بعد ذلك تحديد كمية المادة العضوية من العلاقة:

النسبة المئوية المادة العضوية = ((وزن العينة الجافة - وزن العينة بعد الترميد) / تركيز وزن العينة الجافة) 100X

تهضيم العينات الرسوبية:

تم تجفيف عينات الرسوبيات البحرية الشاطئية الحديثة عند درجة حرارة 105°C لمدة 24 ساعة حتى ثبات الوزن، ثم تم أخذ 1g (وزن جاف) من كل عينة ووضعت في أنابيب من البولي بروبيلين لتهضيم وفق الطرائق المرجعية المتبعة عالمياً في مخبر الوكالة الدولية لهيئة الطاقة الذرية (IAEA, 2006)، والتي تعتمد على مبدأ تهضيم العينات باستخدام مزيج من الماء الملكي المكون من حمض كلور الماء وحمض الآزوت عالي النقاوة وذلك بنسبة (1:3) على التوالي). تترك العينات لمدة ساعة بدرجة حرارة الغرفة ويتم إغلاق أنابيب البولي إيثيلين بلطف (إغلاق غير كامل)، ثم توضع في حمام مائي عند درجة الغليان لمدة أربع ساعات حتى تمام عملية التهضيم. يضاف لكل انبوب 6ml من حمض الفلور لإتمام عملية تهضيم العينات بشكل كامل، ثم أضيف 1g من حمض البوريك (للتخلص من المعقدات التي يمكن أن تؤثر على عملية تحديد العناصر). تم تبريد العينات بعد ذلك إلى درجة حرارة الغرفة ومددت بماء ثنائي التقطير إلى الحجم 50ml لتصبح جاهزة للقياس.

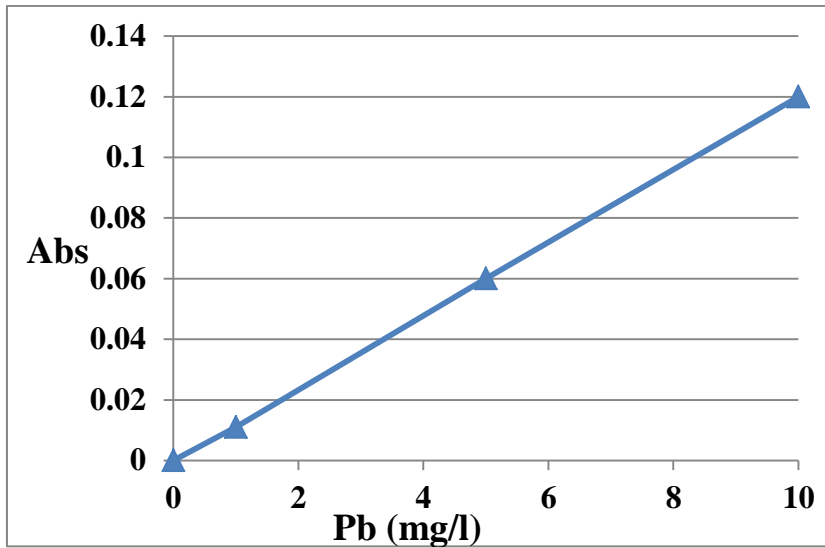
تحديد تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة المدروسة:

تم تحديد تراكيز عنصري الكادميوم والرصاص في الرسوبيات الشاطئية الحديثة للمناطق المدروسة باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometer) موديل (Varian 220) المتوفر في المعهد العالي للبحوث البحرية باستخدام تقانة اللهب وفق الشروط التحليلية الخاصة المستخدمة لهذه التقنية الموضحة في الجدول (2).

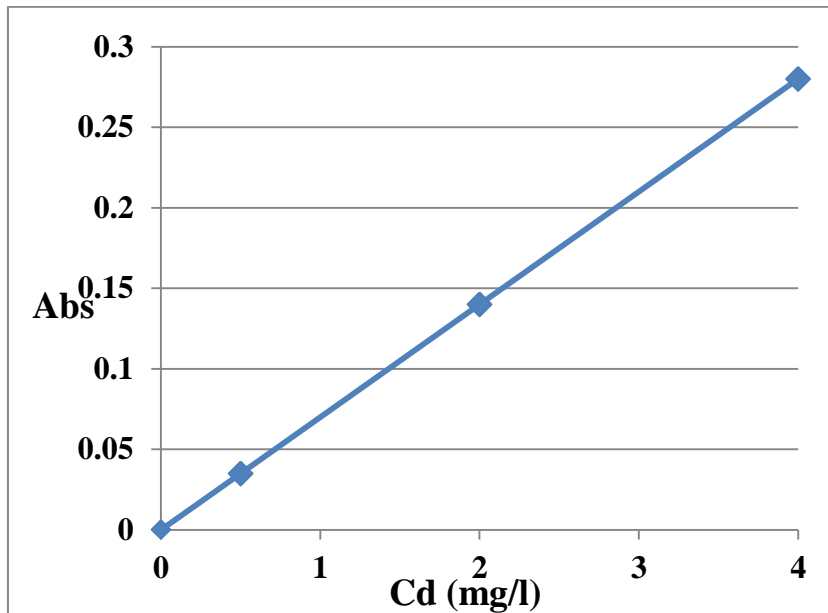
تمت عملية معايرة جهاز الامتصاص الذري بالاعتماد على سلسلة محاليل عيارية للعناصر المدروسة من المحلول الحاوي على نترات العنصر المدروس وبتراكيز 1000ppm ماركة Merck حيث تم القياس ضمن المجالات الخطية لمنحنيات معايرة سلسلة المحاليل العيارية (الشكل 2 و3).

الجدول(3): الشروط الحرارية المستخدمة لتحديد عنصري الكادميوم والنحاس وفق تقانة اللهب:

نوع اللهب	فتحة الشق (nm)	شدة تيار المصباح (mA)	طول الموجة (nm)	نوع المصباح	العنصر المدروس
هواء - استلين	1	10	217	HCL	Pb
هواء - استلين	0.5	4	228.8	HCL	Cd



الشكل (2) المنحني العياري لتراكيز الرصاص وفق تقانة اللهب



الشكل (3) المنحني العياري لتراكيز الكاديوم وفق تقانة اللهب

النتائج والمناقشة:

نتائج الفرز الحبيبي لعينات الرسوبيات الشاطئية البحرية الحديثة:

تم إجراء التحليل الميكانيكي للرسوبيات من خلال حساب المعاملات الإحصائية للحجم الحبيبي اعتماداً على مقياس العالمين Folk & Ward (1957)، حيث تدرج قيم النسب المئوية التراكمية للعينات التي تم نخلها، وفي بعض الحالات يتم اللجوء إلى تجارب الهيدروميتر إذا لزم الأمر. تم الاعتماد على البرنامج GSSTAT لإعطاء قيم معاملات إحصائية لتوصيف التوزيع الحبيبي للرواسب وإمكانية تقديم استقراء منحنى واتجاه توزع الرسوبيات ذات الحجم

الحبيبي الناعم (Poppe et al., 2003 & 2004, 2008) (مدخلات البرنامج هي عبارة عن النسب المئوية الوزنية لكل من الرمل والصلت والغضار وذلك باستخدام دالة فاي (phi notation) مفصولة عن بعضها البعض بفواصل.

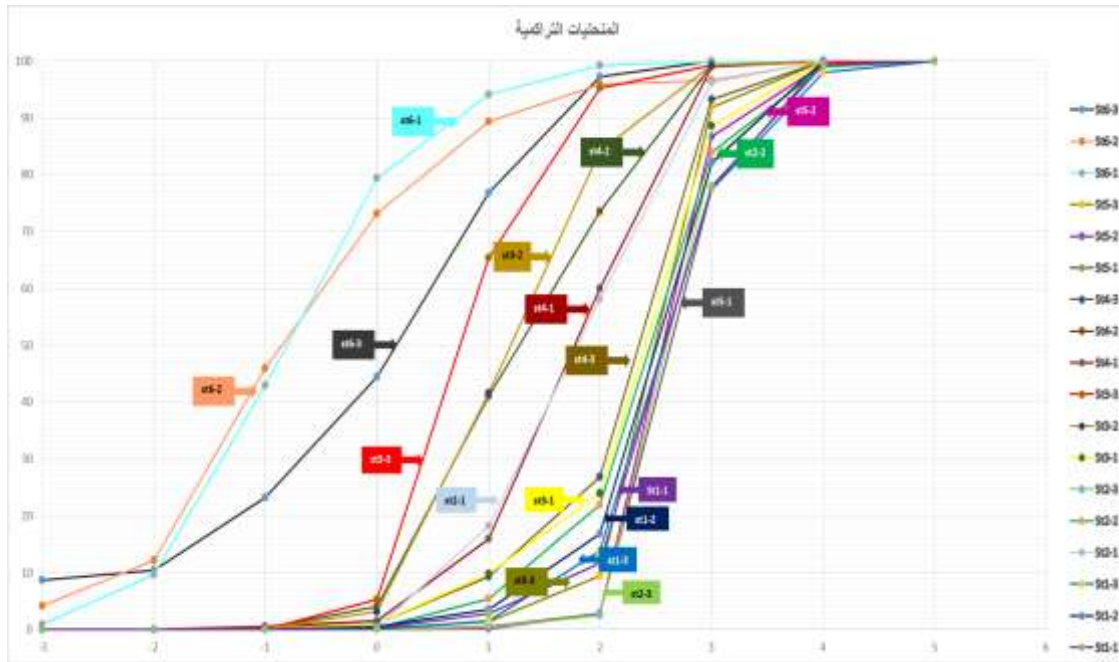
تحليل المنحنيات التراكمية (Cumulative curves):

تم رسم المنحنيات التكرارية اعتماداً على النسب المئوية التراكمية للمناخل وأنصاف أقطار المناخل (ϕ)، وتأخذ هذه المنحنيات شكل حرف (S) (الشكل المعاكس له باللغة العربية).

يُظهر الشكل (4) المنحنيات التراكمية للعينات الرسوبية المدروسة، وتتناسب قيم (ϕ) في هذه المنحنيات عكساً مع الحجم الحبيبي، فكلما تناقصت قيم (ϕ) دلّ ذلك على هيمنة الرسوبيات الخشنة والكبيرة الحجم، وبالتالي سيطرة ظروف طاقة عالية، وعلى العكس من ذلك تدلّ قيم (ϕ) الكبيرة على سيطرة الرسوبيات الناعمة، ممّا يشير إلى ظروف طاقة منخفضة.

بلغت القيمة العظمى ل (ϕ) في منحنيات التراكم القيمة (5)، في حين بلغت القيمة الصغرى ل (ϕ) في منحنيات التراكم القيمة (-3)، وذلك في العينات الرسوبية الخشنة المأخوذة من الموقع ST6.

نلاحظ من الشكل (4) سيطرة الرمل الناعم في الموقعين ST1 و ST5 في حين تُبدي بقية المواقع تخشن في حجم الرمال، حيث نلاحظ في الموقع ST6 العينات أكثر خشونة مع وجود نسبة من الحصى.



الشكل (4) المنحنيات التراكمية للعينات الرسوبية المدروسة

قيم المعاملات الإحصائية للحجم الحبيبي ومدلولاتها:

• المتوسط البياني الشامل للحجم Mean Size:

تراوحت قيم متوسط نصف القطر الحبي في العينات المأخوذة من المنطقة المدروسة بين 1.45 و 3.52 ϕ بمعدل وسطي مقداره 2.7 ϕ . تظهر قيمة المعدل الوسطي سيطرة للرسوبيات ذات الحجم الناعم (Fine sand).

سجلت أدنى قيمة للمتوسط في الموقع ST6، بينما سجلت أعلى قيمة في الموقع St5، يعزى ذلك إلى كون المنطقة محمية بالحوجز الصخرية في حين بالموقع St6 أكثر عرضة للتيارات (الجدول 3).

• الانحراف المعياري الشامل (الفرز) Standard Deviation :

تراوحت قيم الانحراف المعياري للعينات الرسوبية بين 0.46 و 1.97 ϕ بمعدل وسطي مقداره 0.94 ϕ (Moderately sorted) (الجدول 3).

تميزت الرسوبيات بمعدلات فرز متباينة تراوحت ما بين الفرز الجيد والفرز السيء، تدل الاختلافات في قيم معامل الفرز على التغيرات في ظروف وطبيعة الوسط الذي تتم فيه عمليات الترسيب، حيث تتحكم بعملية الفرز عدة عوامل مثل التزويد المستمر بالمواد الخشنة والناعمة، بالإضافة إلى خصائص التيارات في بيئة الترسيب.

• الالتواء البياني الشامل (S_k) (Graphic Skewness) :

تراوحت قيم الالتواء للعينات الرسوبية المدروسة بين -0.76 و -0.08 ϕ بمعدل وسطي مقداره -0.40 ϕ (Very negatively skewed) (الجدول 3).

يشير الالتواء الخشن والخشن جدا للرسوبيات إلى الترسيب في بيئات ذات طاقة عالية، حيث تنشط عمليات الحث والتعرية وزيادة للرسوبيات الخشنة على حساب الرسوبيات الناعمة، كما أنه مؤشر على نقل الرسوبيات باتجاهات متعددة.

• التفرطح البياني الشامل (K_G) (Graphic Kurtosis) :

تراوحت قيم التفرطح للعينات الرسوبية المدروسة بين 3.33 و 0.15 ϕ بمعدل وسطي مقداره 1.04 ϕ (Mesokurtic) (الجدول 3).

إن الاختلاف في قيم التفرطح يشير إلى الاختلاف في نسبة الفرز، بسبب الزيادة المتفاوتة في نسبة الحبات الخشنة والناعمة وهذا دليل على اختلاف شروط طاقة الوسط على طول منطقة الدراسة.

الجدول (4) قيم المعاملات الإحصائية للحجم الحبيبي ومدلولاتها

Sample No.	Sediment Type	Gravel %	Sand %	Silt %	Clay %	Median	Mean (Mz)	Sorting (σ_1)	Skewness(S_k)	Kurtosis(K_G)
St1-1	Sand	0	99.66	0.34	0	2.45	3.46 VFS	0.89 MS	-0.33 VNS _K	-0.15 VPK _G
St1-2	Sand	0	99.96	0.04	0	2.35	2.86 FS	0.68 MWS	-0.76 VNS _K	2.64 VLK _G
St1-3	Sand	0	99.85	0.15	0	2.44	3.46 VFS	0.88 MS	-0.28 NS _K	-0.57 VPK _G
St2-1	Sand	0	99.98	0.02	0	1.54	2.51 FS	0.88 MS	-0.34 VNS _K	-0.64 VPK _G
St2-2	Sand	0	99.49	0.51	0	2.27	3.35 VFS	0.97 MS	-0.32 VNS _K	-0.31 VPK _G
St2-3	Sand	0	99.42	0.58	0	2.57	3.02 VFS	0.46 WS	-0.55 VNS _K	0.98 MK _G
St3-1	Sand	0	99.96	0.04	0	2.17	2.74 FS	0.80 MS	-0.67 VNS _K	1.43 LK _G
St3-2	Sand	0	99.53	0.47	0	1.06	2.26 FS	1.01 PS	-0.23 NS _K	-0.91 VPK _G
St3-3	Sand	0	99.22	0.78	0	0.68	2.62 FS	1.36 PS	-0.08 Sy	-1.20 VPK _G
St4-1	Sand	0	99.98	0.02	0	1.53	2.50 FS	0.90 MS	-0.42 VNS _K	0.17 VPK _G
St4-2	Sand	0	99.94	0.06	0	1.06	2.28 FS	1.03 PS	-0.27 NS _K	-0.78 VPK _G
St4-3	Sand	0	99.3	0.7	0	2.14	2.72 FS	0.80 MS	-0.65 VNS _K	1.43 LK _G
St5-1	Sand	0	99.9	0.1	0	2.60	3.03 VFS	0.47 WS	-0.60 VNS _K	0.99 MK _G
St5-2	Sand	0	99.01	0.99	0	2.54	3.52 VFS	0.78 MS	-0.11 NS _K	-1.51 VPK _G

St5-3	Sand	0	99.92	0.08	0	2.42	2.93 FS	0.56 MWS	-0.72 VNS _K	3.33 EL
St6-1	Gravelly Sand	9.72	89.97	0.31	0	-1.09	1.78 MS	1.91 PS	-0.11 NS _K	-1.00 VPK _G
St6-2	Gravelly Sand	12.21	87.46	0.33	0	-1.27	1.75 MS	1.97 PS	-0.15 NS _K	-0.88 VPK _G
St6-3	Gravelly Sand	10.43	89.47	0.1	0	-0.83	1.45 MS	1.69 PS	-0.39 VNS _K	0.09 VPK _G

دليل اختصارات **MS**: رمال متوسطة - **FS**: رمال ناعمة - **VFS**: رمال ناعمة جداً - **MWS**: فرز معتدل جيد - **MS**: فرز معتدل - **PS**: فرز سيئ - **WS**: فرز جيد - **NSK**: مائل نحو السلبي - **VNSK**: مائل جداً نحو السلبي - **PKG**: متوسط التفريط - **LKG**: مفرطح - **VLKG**: مفرطح جداً - **ELKG**: مفرطح للغاية - **VPKG**: مسطح جداً.

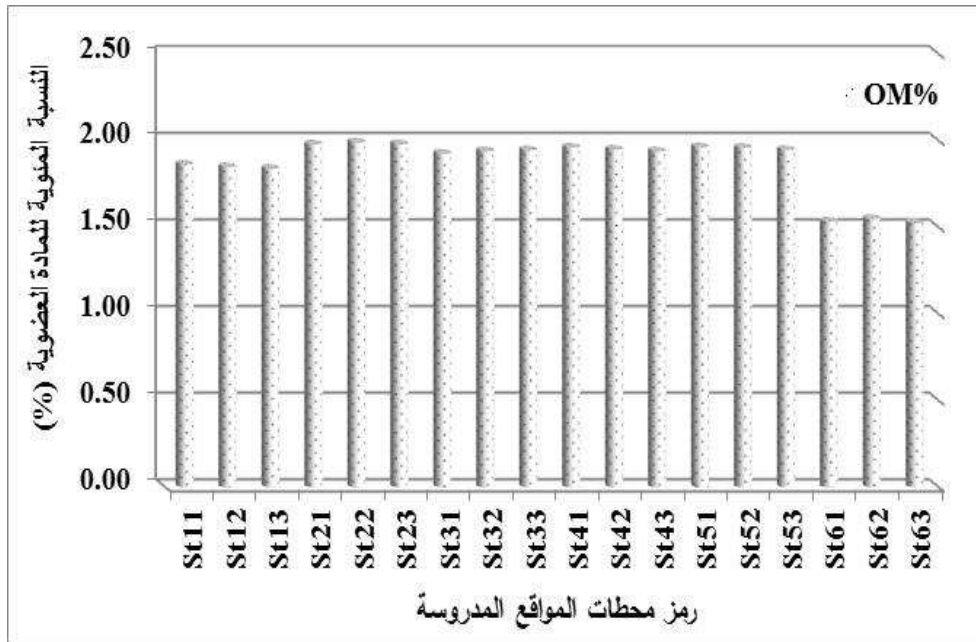
النسبة المئوية للمادة العضوية في الرسوبيات البحرية السطحية:

لوحظ تغير نسبة المادة العضوية في رسوبيات المواقع المدروسة، حيث كان هناك تبايناً واضحاً مكانياً بتغير المواقع (الشكل 5). أظهرت النتائج ارتفاع نسب المادة العضوية في الرسوبيات شتاء 2021 مترافقة مع انخفاض درجات الحرارة وزيادة في كمية المدخلات من مياه أمطار ومياه عذبة وزيادة حركة التيارات بفعل شدة الرياح ما يقود إلى إعادة بعض المواد العضوية المترسبة إلى العمود المائي.

لوحظ ارتفاع النسب المئوية للمادة العضوية في رسوبيات الموقع St1 (يعود لطبيعة المدخلات التي تصله من خلال مياه الصرف الصحي ومياه نهر الغمقة) باتجاه رسوبيات المواقع St2 - St5 (متأثرة بمياه الصرف الصحي) وانخفاضها في رسوبيات الموقع St6 (منطقة مفتوحة معرضة للتيارات البحرية). أظهرت النتائج اختلاف نسب المادة العضوية باختلاف نوعية الرسوبيات وطبيعة الأنشطة البشرية وذلك يتوافق مع ما أكدته الدراسات المرجعية (Lin et al., 2002).

يمكن تفسير هذا التناقص من خلال متوسط الحجم الحبيبي للرسوبيات والذي كان أصغر لعينات المواقع من St1 إلى St5، وبازدياد الحجم الحبيبي تقل المساحة النوعية لسطح الحبيبات، وبالتالي تقل كمية المادة العضوية المدمصة على سطحها في عينات الموقع St6.

بازدياد طاقة الوسط تزداد ديناميكية وتغير طبيعة الترسيب، ما يترتب عليه عودة جزء من المادة العضوية من الرسوبيات إلى العمود المائي، وبالعودة لتغيرات معامل الالتواء والذي تعكس قيمة طاقة الوسط، نجد أن طاقة الوسط تزداد من الموقع St1 وصولاً للموقع St6.



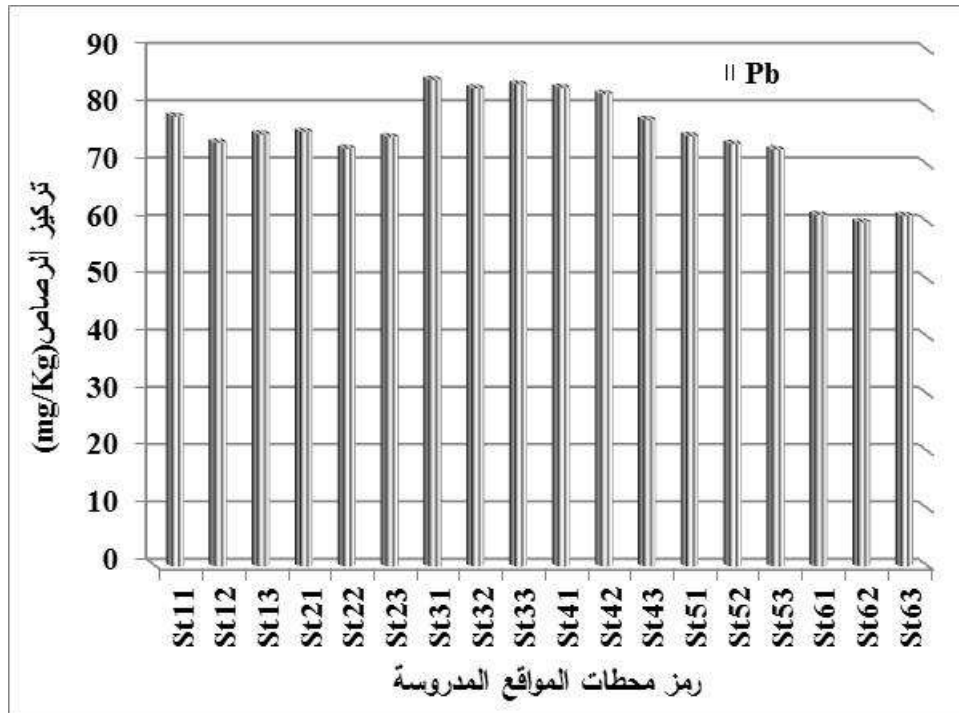
الشكل (5) النسبة المئوية للمادة العضوية في محطات المواقع المدروسة في شتاء 2021

تراكيز الرصاص في الرسوبيات البحرية السطحية الحديثة:

يتميز عنصر الرصاص بثباتيته العالية في الرسوبيات وضعف حركته مقارنة مع بقية العناصر الأخرى (Alloway and Steinnes, 1999). أظهرت النتائج تسجيل أعلى قيمة لتراكيز الرصاص في رسوبيات محطات الموقع St3 رسوبيات الموقع St6، ويعود ذلك إلى طبيعة الرسوبيات ونسبة المادة العضوية (الشكل 5)، هذا بالإضافة إلى كون هذه المواقع شبه مغلقة ومتأثرة بشكل واضح بمياه الصرف الصحي.

وسجلت أخفض قيمة لتراكيز الرصاص في الرسوبيات في الموقع St6 (61.29mg/kg)، وذلك بسبب زيادة حجم الحبيبات وترافق ذلك أيضاً بتناقص نسبة المادة العضوية في الرسوبيات وكون المنطقة معرضة لتيارات بحرية، حيث تختلف تراكيز العناصر المعدنية في المنطقة الشاطئية باختلاف شكل الشاطئ من حيث الاتساع وعمق المياه، وحركة الأمواج (Piedracoba et al., 2005).

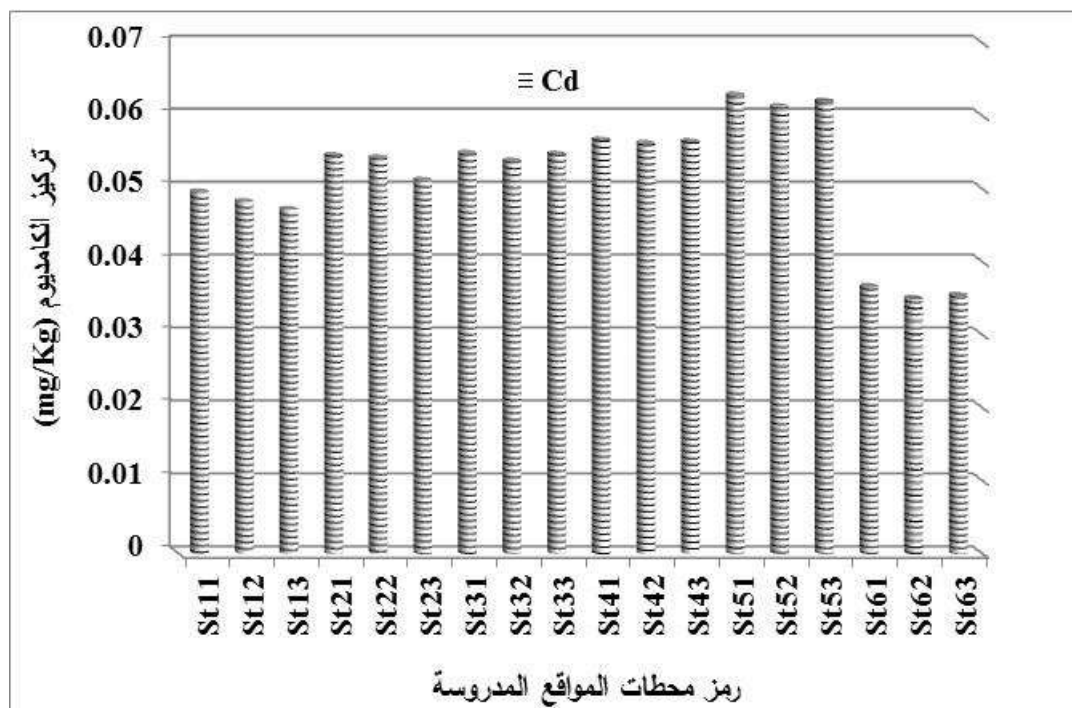
وبهذا الشكل، لوحظ ارتفاع تراكيز عنصر الرصاص في رسوبيات عينات المواقع ذات نسبة مادة عضوية مرتفعة (الشكل 5) مع حجم حبيبي ناعم، حيث يكون ارتباط الرصاص بالمواد العضوية قوياً لاسيما المواد التي تحتوي على ذرات الأزوت، الكبريت والأكسجين، وذلك كون الرصاص يشكل معقدات مع المواد العضوية لتدمص لاحقاً على الرسوبيات، حيث إن المواد العضوية الدبالية تساهم في ادمصاص مركبات الرصاص العضوية في المياه (Musani et al., 1980).



الشكل (6) تراكيز الرصاص في رسوبيات الحثة لمحطات المواقف المدروسة في شتاء 2021

تراكيز الكاديوم في الرسوبيات البحرية السطحية الحديثة:

أثر انخفاض درجة حرارة المياه البحرية وملوحتها على نسبة المادة العضوية (تفكك) في الرسوبيات البحرية المدروسة (الشكل 5)، الأمر الذي انعكس على تراكيز عنصر الكاديوم في الرسوبيات البحرية المدروسة (الشكل 7). أظهرت النتائج تغيراً في قيم تراكيز الكاديوم في الرسوبيات بين المواقف المدروسة مترافقة مع تغيرات تراكيز الرصاص ونسبة المادة العضوية، حيث سجلت أعلى قيمة في الموقع St5 (0.063mg/kg) مع ارتفاع نسبة المادة العضوية فيها، ويعود ذلك إلى طبيعة الرسوبيات في هذا الموقع، حيث كانت الحبيبات صغيرة الحجم مما يزيد من سطحها النوعي (الجدول)، في حين سجلت أخفض قيمة في الموقع St6 (0.035mg/kg) مترافقة مع زيادة حجم الحبيبات وبتناقص نسبة المادة العضوية في رسوبيات هذا الموقع.



الشكل (7) تراكيز الكاديوم في الرسوبيات الحينة لمحطات المواقع المدروسة في شتاء 2021

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1. تشير الدراسة الترسيبية إلى أن الرواسب خشنة إلى خشنة جداً، معتدلة الفرز، ذات ميل سلبي ومعتدلة التقرح مما يدل على شروط طاقة عالية تنشط فيها عمليات الحث والتعرية.
2. أشارت نتائج هذه الدراسة إلى تأثير واضح للحجم الحبيبي للرسوبيات البحرية على اختلاف تراكيز عنصري الرصاص والكاديوم في الرسوبيات السطحية للمواقع المدروسة.
3. لوحظ وجود ارتباط هام بين تغير تراكيز العناصر المعدنية المدروسة (Cd and Pb) ونوعية الرسوبيات ونسبة المادة العضوية.
4. ارتفعت تراكيز العناصر المدروسة في العينات الرسوبية الناعمة وذلك لزيادة السطح النوعي مقارنة مع الرسوبيات الرملية الخشنة.
5. أثرت نوعية الأنشطة البشرية وطبيعة مواقع الاعتيان في ارتفاع تراكيز العناصر المعدنية المدروسة من جنوب شاطئ مدينة طرطوس باتجاه الشمال.

التوصيات:

- الاستمرار بمثل هذه الأبحاث على كامل الشاطئ السوري لما لها من أهمية كبيرة في الاستفادة من المعاملات الاحصائية الترسيبية وتحديد نوعية الملوثات الخطيرة على البيئة وعلاقة الارتباط بنوعية الرسوبيات من جهة، وتقييم مصدر الملوثات والعوامل المؤثرة عليها من جهة أخرى.

Reference

1. ALLOWAY, J. B. AND STEINNES, E. *Anthropogenic Additions of Cadmium to Soils Cadmium in Soils and Plants*. 1999, pp; **97-123**
2. BEN-DOR, E. and BANIN, A. *Determination of organic matter content in arid zone soils using a simple "loss on ignition" method*. Journal of soil Sci. and plant Anal.. Vol. 20, No. 16, 1989, PP: 1675-1695.
3. CHEN X. ; ZHAO, Y. ; ZHANG, C. ; ZHANG, D. ; YAO, C. ; MENG, Q. ; ZHAO, R. and WEI, Z. *Speciation, toxicity mechanism and remediation ways of heavy metals during composting: A novel theoretical microbial remediation method is proposed*. Journal of Environmental Management. Vol. 272, No. 111109, 2020, pp:1-20.
4. EL DIWANI, G. and EL RAFIE, S. H. *Modification of Thermal and Oxidative properties of Biodiesel produced from vegetable oils*. Int. J. Environ. Sci. Tech., Vol. 5, No. 3, 2008, pp: 391-400.
5. EVANS, G., HOWARTH, R. J. and NOMBELA, M. A. *Metals in the Sediments of Ensenada De San Simon (Inner Ria De Vigo), Galicia, North West Spain*. Applied Geochemistry, Vo. 18, 2003, pp: 973-996.
6. FOLK, R.L.; WARD, W.C. *Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters*. Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 27, 1957, pp: 3-26.
7. FOLK, R.L. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill Publishing Co., Austin, 1974, 170 p.
8. HAZRAT, A. ; KHAN, E. and ILAHI, I. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation*. Journal of Chemistry Vol. 2019, Article ID 6730305, 2019, 14 pp:1-14.
9. HEIRI, O.; LOTTER, A. F.; LEMCKE, G. *Loss on ignitions a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results*. Journal of paleolimnology Netherlands., Vol. 25, 2001, PP: 101-110.
10. IAEA. LABORATORY PROCEDURE BOOK. Marine Environment Laboratory, Monaco. 2006, PP: 1- 45.
11. IDREES, F.A. *Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Amman*. Jordan J. Chem., Vol. 4, No. 1, 2009, pp: 77-87.
12. IDRIS, A. M. *Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbors along the Red Sea coast*. Micro chemical Journal, Vol. 90, No. 2, 2008, pp. 159–163.
13. KHAN, M. Z. H. ; HASAN, M. R. ; KHAN, M. ; AKTAR, S. and FATEMA, K. *Distribution of Heavy Metals in Surface Sediments of the Bay of Bengal Coast*. Journal of Toxicology Vol. 17, 2017, pp: 1-7
14. KUMAR, V. THAKUR, K. R. and KUMAR, P. *Predicting heavy metals uptake by spinach (Spinacia oleracea) grown in integrated industrial wastewater irrigated soils of Haridwar, India*. Environmental Monitoring and Assessment . Vol. 192, No. 709, 2020, pp: 1-11.
15. LUO, J. YE, Y. GAO, Z. and WANG, W. *Essential and nonessential elements in the red-crowned crane Grus japonensis of Zhalong Wetland, northeastern China*. Toxicological & Environmental Chemistry, Vol. 96, No. 7, 2014, pp. 1096–1105.
16. LIN, J.M., KILMAN, V.L., KEEGAN, K., PADDOCK, B., EMERY-LE, M., ROSBASH, M., ALLADA, R. *A role for casein kinase 2alpha in the Drosophila circadian clock*. Nature, Vol. 420, No. 6917, 2002, 816--820.

17. MOHIUDDIN, K.M., ZAKIR, H.M., OTOMO, K., SHARMIN, S. and SHIKAZONO, N. *Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river*. Int. J. Environ. Sci. Tech., Vol. 7, No. 1, 2010, pp: 17-28.
18. MUSANI, L.J., VALENTA, P., NURNBERG, H.W., KONRAD, Z. AND BRANICA, M. *On the chelation of toxic trace metals by humic acids of marine origin*. Estuar. Coast. Mar.Sci., Vol. 11, 1980, 639-649.
19. OKAFOR, E.CH. and OPUENE, K. *Preliminary assessment of Trace Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the sediments*. Int. J. Environ. Sci. Tech., Vo. 4, No. 2, 2007, pp: 233-240.
20. PEKEY, H. *Heavy Metals Pollution Assessment in Sediments of the Izmit Bay, Turkey*. Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 123, No. 1-3, 2006, pp: 219-231
21. POPPE, L. J. and ELIASON, A.H. *A Visual Basic program to plot sediment grain-size data on ternary diagrams*. Computers and Geosciences. VOL. 34, 2008, PP: 561-565.
22. POPPE, L. J.; ELIASON, A. H. and HASTINGS, M. E. *A Visual Basic program to classify sediments based on gravel-sand-silt-clay ratios*. Computers & Geosciences., Vol. 29, 2003, PP: 805-809.
23. POPPE, L. J.; ELIASON, A. H. and HASTINGS, M. E. *Visual Basic program to generate grain-size Statistics and to extrapolate particle distributions*. Computers & Geosciences. Vol. 30, 2004, PP: 791-795.
24. PIEDRACOBIA, S., ÁLVAREZ-SALGADO, X.A., ROSON, G., HERRERA, J.L. *Short time scale 380 thermohaline variability and residual circulation in the central segment of the 381 coastal upwelling system of the Ría de Vigo (NW Spain) during four contrasting 382 periods*. J. Geophys. Res. 110, C03018, 2005, doi: 10.1029/2004JC002556.
25. RAINEY, M.P., TYLER, A.N., GILVEAR, D.J., BRYANT, R.G. and MCDONALD, P. *Mapping Intertidal Estuarine Sediment Grain Size Distributions through Airborne Remote Sensing*. Remote, Vol. 86, 2003, pp:219-231.
26. SHEPARD, F.P. 1954. *Nomenclature based on sand-silt-clay ratios*. Journal of Sedimentary Petrology, 1954.
27. URE AM, QUEVAUVILLER PH., MUNTAU H. and GRIEPINK B. *Speciation of heavy metals in solids and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Vol. 51, 1993, Page: 135.
28. VERTINSKY, A. *Problems of environmental pollution with heavy metals in the Russian Federation* Vol. 244, 2021, pp: 1-7.
29. WEBER, J. C. ; SANTOWSKI, A. and CHIFFLARD, P. *Spatial variability in heavy metal concentration in urban pavement joints – a case study*, SOIL, Vol. 7, 2021, pp: 15–31.
30. YUAN, C. G. ; SHI, J. B. ; HE, B. ; LIU, J. F. ; LIANG, L, N. and JIANG, G. B. *Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction* Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. Environment International Vol. 30, 2004, pp: 769– 783