

استقصاء واقع العناصر المعدنية في الرواسب البحرية

على الساحل السوري باستخدام تقنية I.C.P-AES

الدكتورة هاجر ناصر*

الدكتور خليل صهيوني**

الدكتور محمد الشحنة***

(قبل النشر في 1995/12/17)

□ الملخص □

تعتبر تقنية البلازما المقرونة حديثاً في الإصدار الذري I.C.P-AES من التقنيات الطيفية الحديثة والمتطورة والتي تتمتع بحساسية تحليل جيدة نسبياً ودقة عالية في النتائج التجريبية وتستخدم الآن هذه الطريقة بشكل واسع في تحليل العينات الترايية والمائية والرسوبية وذلك عند تحديد العناصر المعدنية فيها كميّاً وكيفياً. طبقت هذه التقنية في دراسة الرواسب البحرية على الساحل السوري لاستقصاء واقع العناصر فيها ودراسة علاقة الارتباط فيما بينها عن طريق الدراسة الإحصائية وتحديد معامل الارتباط R وذلك باستخدام برنامج إحصائي كمبيوتر يدي ستاتكرافيكس (Statgraphics) خاص بالكمبيوتر الشخصي PC.

* مدرسة في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرس في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Investigation of Metallic Elements in Marine Sediments of Syrian Coast by Dusing i.c.p-Aes Technology

Dr. Hajar NASER^{*}
Dr. Khalil SAHYOUNI^{**}
Dr. Mohamed SHAHNEH^{***}

(Accepted 17/12/1995)

□ ABSTRACT □

The method of interfering plasma in the atomic emission I.C.P-AES is one of the advanced and developed spectral technologies that are characterized by high sensitivity and accuracy in experimental outcomes. This technology is intensely employed presently in the field of analysis of sediments, marine and soil samples, to determine the metallic elements in these samples quantitatively and qualitatively. This technology was applied in the study of marine sediments at the Syrian coast line for the purpose of investigating the actuality of metallic elements and the correlation R in these elements through the combination factor, by using the statistical analysis of Statgraphics program for PC.

^{*} Lecturer at Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

^{**} Lecturer at Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

^{***} Associate Professor at Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

1- مقدمة:

يعتبر حوض البحر الأبيض المتوسط أساساً حيوياً لمعظم الشعوب التي تقطن حوله حيث ارتبط بقاؤها وحضارتها به منذ آلاف السنين بالإضافة إلى أهميته الاقتصادية والاجتماعية لهذه الشعوب، فهو وسيلة اتصال ومصدر غذاء ورثة تنفس. يشكل هذا البحر بحيرة كبيرة مغلقة على وجه التقريب وتتم تغذيتها وتفرغها عبر مضيق جبل طارق وتتجدد مياهها كل 80 سنة تقريباً، إلا أن هذا لم يمنع أن يكون مستودعاً تفرغ فيه النفايات والمواد الضارة وبآلاف الأطنان كالمواد الكيميائية الزراعية وفضلات المجاري الملوثة الآتية من مصبات الصرف الصحي والمنشآت الصناعية إذ أن 85% من المدن الساحلية المطلة عليه تلقي بمخلفاتها فيه وذلك دون معالجة مسبقة لهذه النفايات حيث تشكل الرواسب البحرية المخزون النهائي لهذه الملوثات لاسيما المعدنية منها سواء المدمصة على سطحها أو الموجودة خلالها [1]. وتختلف شروط الترسيب البحري اختلافات بيئية حسب تنوع شروط بيئاتها حيث تتميز في الأحواض البحرية أربعة نطاقات بيئية تتدرج حسب العمق كما في (الشكل 1) النطاق الشاطئي - النطاق الضحل - نطاق الأعماق - نطاق الأعماق السحيقة، حيث يعقبها تدرج في الرسوبيات الموجودة فيها وبالتالي أنواع

العناصر الموجودة فيها من رسوبيات بحصية - رسوبيات رملية - رسوبيات رملية غضارية - رسوبيات غضارية [2]. وقد شملت هذه الدراسة النطاقين الأول والثاني أي النطاق الشاطئي والضحل والذان يحويان الرسوبيات البحصية والرملية. تعمل التيارات البحرية على نقل وتحريك وفرم الرسوبيات، كما تؤثر الأمواج البحرية وحركتها المستمرة على استقرار هذه الرسوبيات في القاع [3] وعلى احتوائها للعناصر المعدنية التي تصنف حسب تواجدها في هذه الرواسب ضمن صنفين أساسيين هما:

الصنف الأول العناصر الرئيسية حيث تتواجد بتركيز مرتفعة نسبياً، والصنف الثاني بقية العناصر وتتواجد بتركيز منخفضة وتدعى بالعناصر النذرة وعلى شكل آثار، لذلك يتطلب التحديد الكيفي والكمي لهذه العناصر المعدنية في الرواسب البحرية الدقة في تجميع وتخزين العينات وذلك ضمن عبوات مناسبة تجنباً لحدوث امتصاص لهذه العناصر على جدران العبوات أو على سطوح الأجسام العالقة وهذا يؤدي إلى فقدان جزء من هذه المعادن [4]. كما يتطلب إجراء القياسات المطلوبة استخدام واختيار طرائق تحليلية عالية الحساسية وأهم هذه الطرائق: التحليل الكهربائي [5] التحليل الكروماتغرافي [6] والامتصاص

الذري باللهب [7،8،9] والإصدار الذري بالبلازما المقرونة حديثاً [10]. تعتبر طريقة البلازما المقرونة حديثاً في الإصدار الذري I.C.P- AES من طرائق التحليل الطيفي الحديثة والتي تتمتع بحساسية تحليل جيدة نسبياً، يمكن من خلالها تحليل مجموعة من العناصر دفعة واحدة ضمن العينة المدروسة، بالإضافة إلى الدقة والصحة في النتائج والتطور في تقنية العمل بالحاسوب [11] لذلك اعتمدها العديد من الباحثين في تحديد نثر العناصر المعدنية في عينات رسوبية بحرية [12]. إن التحديد الكيفي والكمي لتواجد هذه العناصر ومعاملات الترابط فيما بينها يوضح واقع هذه العناصر ليصار إلى تحديد تراكيزها والإشارة فيما إذا كانت هذه التراكيز دون

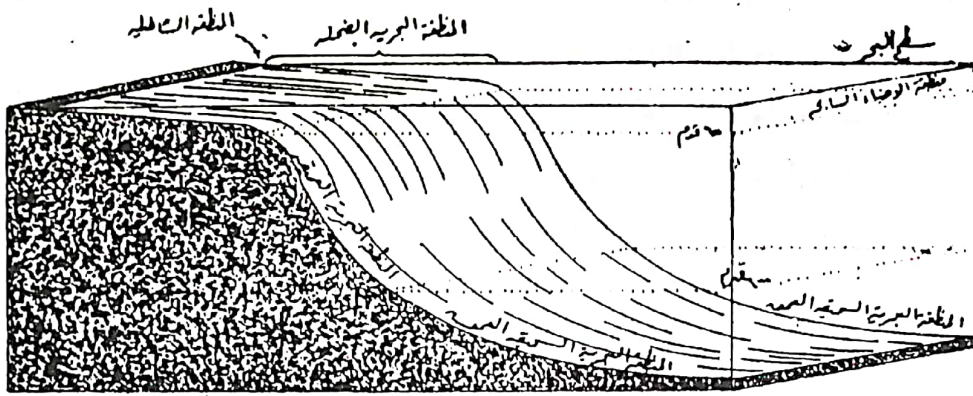
الحد المسموح به أو أكبر لتواجده في البيئة الرسوبية البحرية وذلك من أجل العمل على الحد من انتشار هذه الملوثات وازدياد تراكيزها المستقبلية.

مناطق الاعتيان:

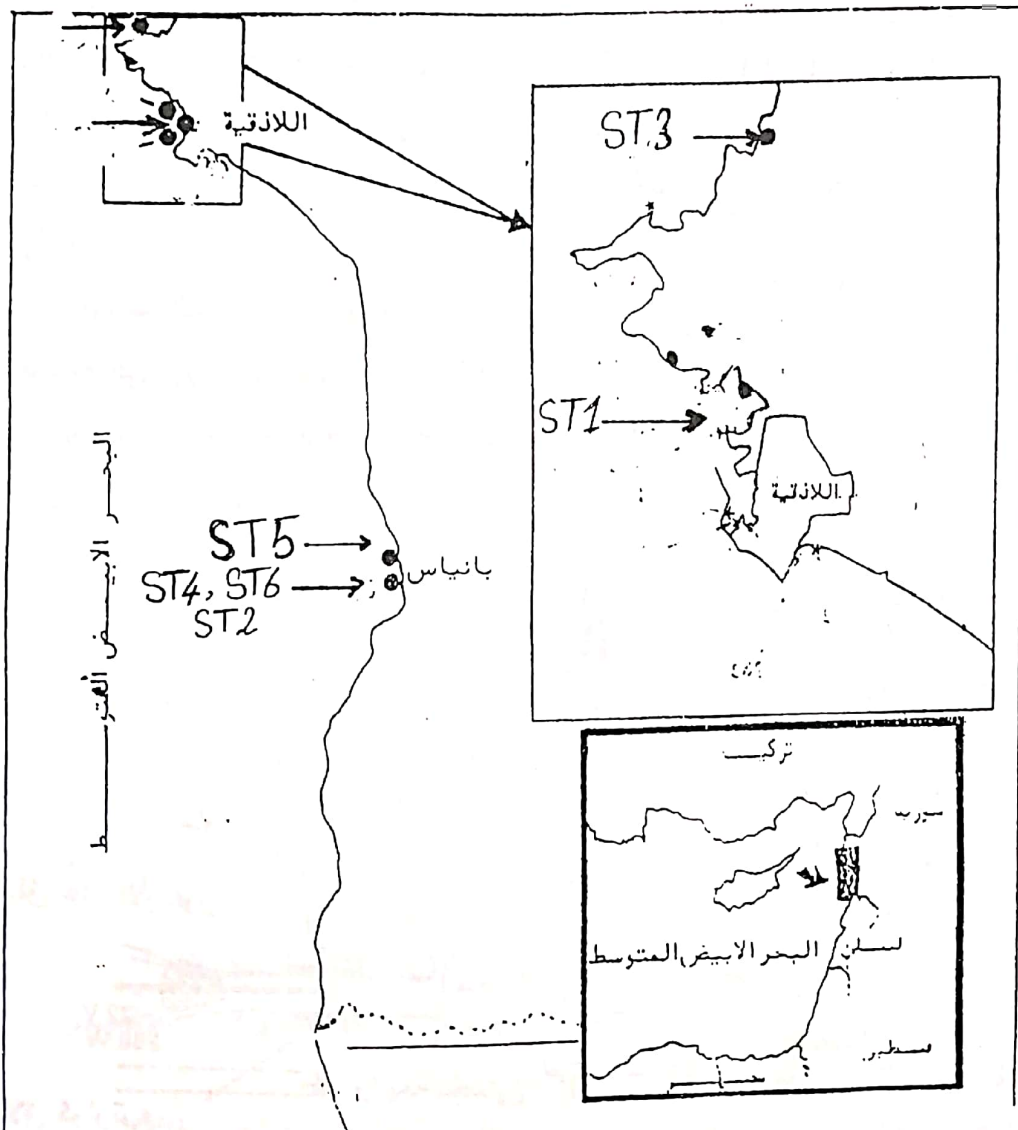
تتوزع مناطق الاعتيان على طول الساحل السوري بين اللاذقية وبانياس ضمن النطاقين البيئيين الشاطئي والبحري الضحل (شكل 1) على أن تتمتع كل منطقة من مناطق الدراسة بمواصفات خاصة. تجمع العينات من هذه المناطق من عدة نقاط مختلفة بأبعادها وأعماقها ولأكثر من مرة مع مراعاة التكرارية بأخذ هذه العينات ويوضح الجدول التالي (جدول 1) مناطق الأعتيان.

جدول (1) يبين المناطق المدروسة ورموزها المستخدمة في الدراسة

منطقة الأعتيان	رمز المنطقة	النطاق البيئي
اللاذقية (أفاميا - مجارير)	ST ₁	شاطئية
بانياس (المحطة الحرارية)	ST ₂	شاطئية
اللاذقية (ميناء البيضاء)	ST ₃	شاطئية
بانياس (المحطة الحرارية)	ST ₄	شاطئية ضحلة
بانياس (شركة النفط)	ST ₅	بحرية ضحلة
بانياس (المحطة الحرارية)	ST ₆	بحرية ضحلة



شكل (1) يبين العلاقة بين مناطق الأعماق البحرية (عن داتيرو رودجيرز)



شكل (2) مصور جغرافي للمناطق المدروسة

2- جمع وتحضير العينات:

تم جمع عينات الرواسب البحرية من المناطق المعتمدة للدراسة بطريقة يدوية بواسطة مقاشط بلاستيكية بأبعاد وأعماق مختلفة ثم وضعت العينات في عبوات بلاستيكية (متعددة الايتلين) Polyethylene بعد غسلها بحمض الآزوت ثم بالماء المقطر [13]. أما تحضير العينات فكان على الشكل التالي: يؤخذ 1gr من العينة المطحونة والمارة من خلال 100 Mesh مش، وتخلط مع 3gr من فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2 في بوتقة من الزركونيوم.

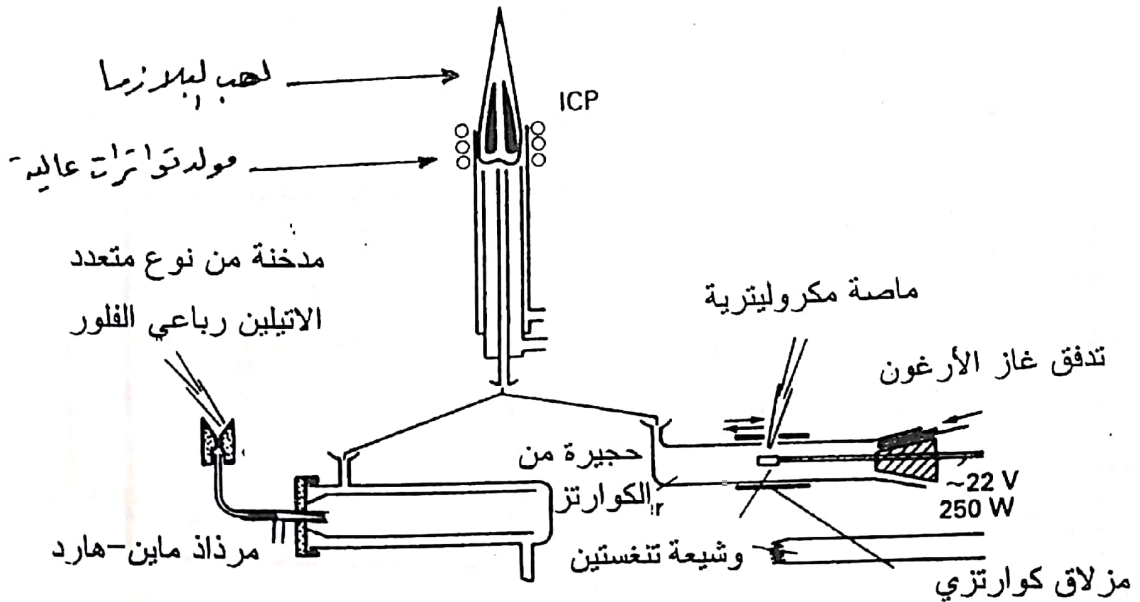
توضع العينة بعد خلطها في البوتقة ثم توضع في فرن درجة حرارته $450^{\circ}C$ لمدة 45 min ثم بعد ذلك توضع المادة المنصهرة في كأس ثم يضاف 72ml من

الماء الموثين ثم تحرك حتى تمام الذوبان. يوضع 28 ml من 1:1 حمض كلور الماء حتى يكون المحلول صافياً للتحليل على جهاز البلازما (ICP-AES) وهو جهاز طيوف الإصدار الضوئي بالبلازما المقرونة حثياً [14].

إن الجهاز المستخدم هو عبارة عن مطيافية الإصدار الذري بالتداخل البلازمي أو ما تسمى طريق البلازما المقرونة حثياً I.C.P-AES في الإصدار الذري والجهاز من نوع:

(I.C.P A.R.L 3410
MININTORCH O.I.S)

والشكل (3) يوضح مقطع عرضي لهذا الجهاز (*)



شكل (3) مقطع عرضي لجهاز I.C.P-AES يساراً I.C.P-ETV يميناً (*) تمت القياسات في القطر الأردني على هذا الجهاز لعدم توفره في القطر.

4- مناقشة النتائج:

تهدف هذه الدراسة إلى التحليل العنصري والكشف الكيفي للعناصر المعدنية المتواجدة في الرسوبيات البحرية على طول الساحل السوري والبحث عن علاقة الارتباط فيما بينها وذلك بواسطة معاملات الارتباط R بين العناصر والمجموعات في النقاط التي اختيرت كمحطات دراسة على طول الشاطئ المقابل لمدينة اللاذقية وبانياس باستخدام تقنية الإصدار بالبلازما المقرونة حثياً [12] I.C.P-AES وباستخدام برنامج إحصائي حاسوبي يدعى ستاتيكرافيكس Statgraphics مختص بالدراسة والتحليل الإحصائي [15] قسمنا العناصر إلى أربع مجموعات لسهولة دراستها وإيجاد معاملات الارتباط R من خلال مصفوفة الارتباط فيما بينها حيث شملت المجموعة الأولى العناصر التي تملك الفة عالية للاتحاد بالأكسجين والتي تشكل مع جزئيات غاز اللهب أكاسيد أو جذور هيدروكسيلية وكمثال على ذلك: $SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2, P_2O_5, MnO, MgO$ والمجموعة الثانية مجموعة العناصر المعدنية الثقيلة مثل: $Pb, Sn, As, Cu, Zn, Ni, Co, Cr$ والمجموعة الثالثة مجموعة العناصر النادرة مثل: $Zr, W, Ce, La, Nb, Ag, Y, Mo$ أما المجموعة الرابعة والأخيرة فهي باقي العناصر التي يسمح الجهاز بقياسها مثل:

يستخدم غاز الأرجون كغاز للبلازما وبإستطاعة توترات عالية قيمتها 2KW حيث تكون درجة الحرارة النفق (-8000) ($6000^{\circ}K$) وان عرض الشق الـ (0.2-0.02) 2nm واستطاعة الفك العادية -0.02 0.03KW ولمنع التداخلات الطيفية التي يؤثر على القياسات بواسطة التداخل مع الشعاع المستمر للعنصر المرافق استخدمنا لوحة من الكوارتز مهتزة وبرنامج للكمبيوتر [12].

3- نتائج العمل التجريبي:

لقد تم قياس العينات المخضرة سابقاً لمعرفة ما تحتويه من عناصر معدنية وقد تم أخذ المتوسط الحسابي لثلاثة قياسات لكل عينة من كل نقطة ثم أخذ متوسط قراءات كل النقاط في المحطة الواحدة باستخدام الجهاز المذكور وتطبيق الشروط المناسبة.

والشكل (4) يظهر التوزيع الإحصائي لمحتوى محطات الدراسة من العناصر المعدنية واختلاف وجودها بين منطقة وأخرى وهذا ما يوضحه المنحني البياني الإجمالي. الشكل (5) ثم أجرينا تحليلاً إحصائياً للمعلومات المتوفرة لدينا باستخدام تحليل العلاقة بين المتغيرات وتحليل العوامل والمجموعات (12) و (14) حيث تظهر الجداول المرفقة العلاقة بين وجود هذه العناصر ومعاملات الارتباط R فيما بينها.

وبملاحظة الشكل الإحصائي والمنحني البياني المرافقين لتوزيع هذه العناصر ووجودها في مناطق الأعيان المخصصة للدراسة. نجد أن معظم هذه العناصر موجودة في مختلف النقاط المدروسة ولكن بكميات مختلفة بين نقطة وأخرى ولكن بشكل عام نستطيع القول أن معظم العناصر موجودة في كل محطات الدراسة بنسب مختلفة ويفسر ذلك المنحني البياني المرافق وذلك نظراً لتركيز العناصر بتابعة موقع المنطقة المدروسة الجغرافي وما يحبط به أو يقع بجانبه من منشآت صناعية أو محطات معالجة أو مصبات صرف صحي إضافة إلى نوع العنصر المدروس ولكن المؤشرات العامة تشير على أن أكثر المناطق احتواء لهذه العناصر ولاسيما المعدنية الثقيلة السامة منها، هي مناطق محطات المعالجة والمنشآت الصناعية النفطية ومصبات الصرف الصحي.

أما بالنسبة لمعاملات الارتباط بين هذه المحطات كما تظهره مصفوفة الترابط الأولى فهو مقبول حيث نلاحظ أن معامل الارتباط R تتراوح قيمته بين $0.03 < R < 1.00$ وضعيف إلى حد ما في باقي المحطات بحيث يتراوح بين -0.01 و 0.8 وهذا في عداد الرابطة الضعيف وهذا يرجع إلى صعوبة تحديد الارتباط بالنسبة لكل محطة بكافة عناصرها لأن هناك

عوامل كثيرة يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار، لذلك حاولنا دراسة معامل الارتباط لمجموعات العناصر السابقة في كل محطة كما هو موضح في مصفوفات معامل الارتباط السابقة. بالنسبة لمصفوفة الأكاسيد نجد أن R تتراوح بين $0.322 < R < 1.00$ بالنسبة للمحطة الأولى والثانية ويعني أن هناك ارتباط جيد بين هذه العناصر، بينما نجد أن R في المحطات ST_2 و ST_3 تتراوح بين $0.18 < R < 1.00$ وفي المحطة ST_4 و ST_5 تأخذ $0.22 < R < 1.00$ هذا يدعونا إلى القول أن الارتباط بين هذه العناصر في كل المحطات المدروسة جيد أو قريب من الجيد بشكل عام وبالتالي قد يرجع ذلك إلى البنية الجيولوجية والعوامل الجيوكيميائية أكثر منها للملوثات الخارجية الوافدة من مصادر وروافد ثانوية.

لاسيما وأن المناطق الشاطئية والبحرية الضحلة تكون غنية بالسيليكا وأكسيد الحديد وفوسفات الكالسيوم [2] التي تعتبر أساس الرسوبيات لهذه العينات والتي تقع مناطق اعتيان هذه الدراسة ضمن بيئاتها. أما بالنسبة للعناصر المعدنية الثقيلة والسامة نجد أن معاملات الارتباط R تتراوح قيمتها بين $0.008 < R < 0.83$ إلا أن هناك ترابطاً مقبولاً إلى الحد الجيد بين المحطة ST_2 وباقي المحطات بينما ST_3 تتربط بشكل ضعيف وفعلاً هذا ما يفسر بعد هذه المنطقة المدروسة عن

المنشآت الصناعية ومحطات المعالجة وبالتالي بعدها عن مصادر التلوث الخارجي. بينما تظهر المحطات ST₄ و ST₅ ترابطاً جيداً بين هذه العناصر وهذا ما يفسره غنى هذه المناطق بالعناصر السابقة والتي تعتبر مؤشراً واضحاً عن التلوث في هذه المناطق كم في الجدول (2).

الجدول (2) مصفوفة ترابط قيم المعاملات وذلك لجميع العناصر المدروسة
Correlation matrix for coefficient estimates

	ST ₁	ST ₂	ST ₃	ST ₄	ST ₅	ST ₆
ST ₁	1.000					
ST ₂	0.816	1.000				
ST ₃	0.604	0.522	1.000			
ST ₄	-0.133	0.032	-0.075	1.000		
ST ₅	-0.445	-0.309	-0.089	-0.681	1.000	
ST ₆	-0.760	-0.863	-0.645	-0.312	0.407	1.000

الجدول (3) مصفوفة ترابط قيم المعاملات لمجموعة الأكاسيد
Correlation matrix for coefficient estimates

	ST ₁	ST ₂	ST ₃	ST ₄	ST ₅	ST ₆
ST ₁	1.000					
ST ₂	-0.721	1.000				
ST ₃	-0.710	0.322	1.000			
ST ₄	0.466	-0.815	0.188	1.000		
ST ₅	0.677	-0.7837	0.774	0.211	1.000	
ST ₆	-0.816	0.988	0.415	-0.788	-0.750	1.000

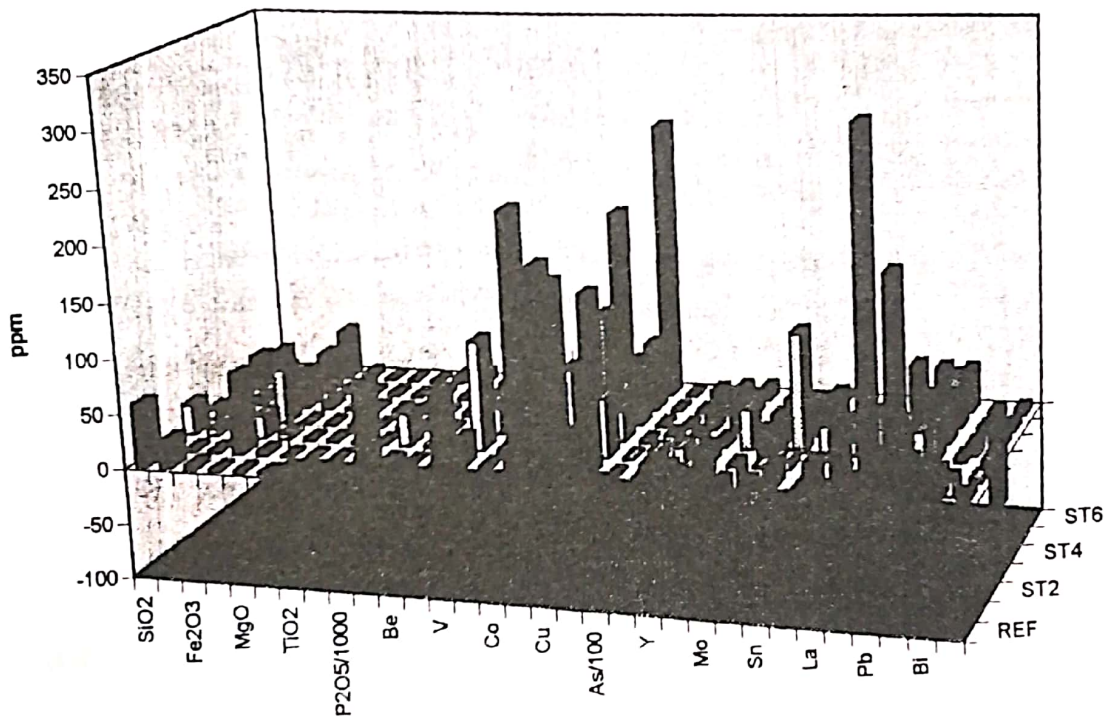
الجدول (4) مصفوفة ترابط قيم المعاملات المعادن الثقيلة
Correlation matrix for coefficient estimates

	ST ₁	ST ₂	ST ₃	ST ₄	ST ₅	ST ₆
ST ₁	1.000					
ST ₂	-0.597	1.000				
ST ₃	-0.513	0.408	1.000			
ST ₄	0.298	-0.837	-0.205	1.000		
ST ₅	0.008	0.313	-0.030	-0.755	1.000	
ST ₆	-0.368	0.165	-0.105	0.469	-0.667	1.000

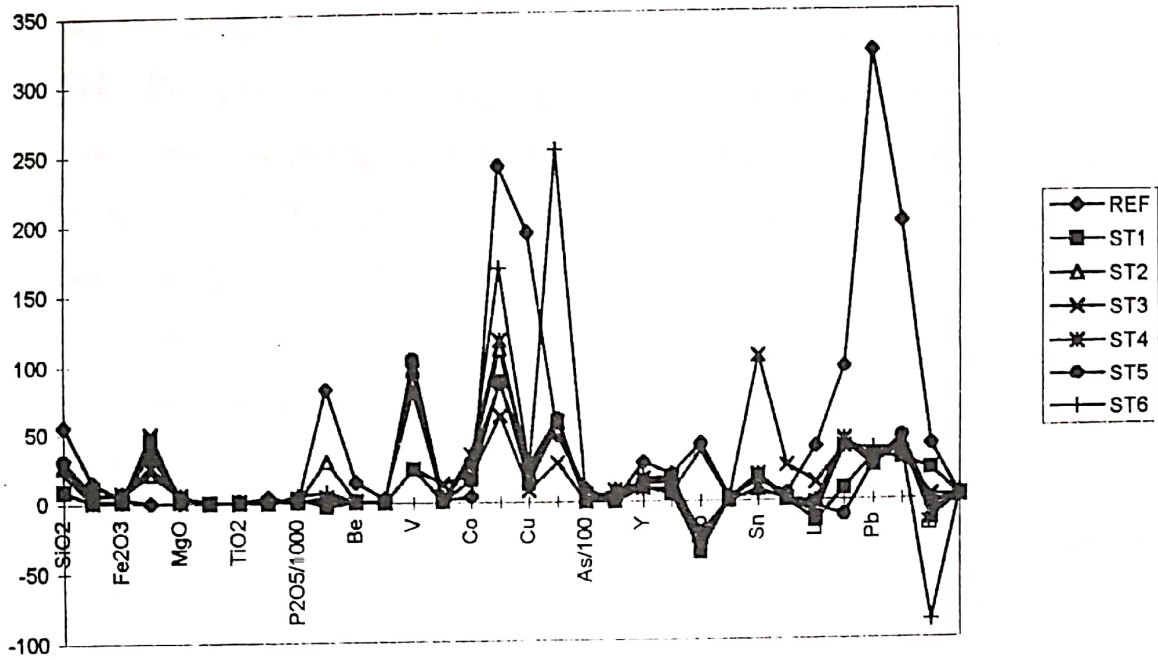
الجدول (5) مصفوفة ترابط قيم المعاملات للمعادن النادرة

Correlation matrix for coefficient estimates

	ST ₁	ST ₂	ST ₃	ST ₄	ST ₅	ST ₆
ST ₁	1.000					
ST ₂	-0.147	1.000				
ST ₃	0.893	-0.438	1.000			
ST ₄	0.111	-0.994	0.406	1.000		
ST ₅	-0.894	0.157	-0.770	-0.116	1.000	
ST ₆	-0.870	-0.219	-0.728	0.230	0.647	1.000



الشكل (4) منحنى بياني يمثل تركيز جميع العناصر المدروسة في جميع المحطات



الشكل (5) منحنى بياني يمثل تركيز جميع العناصر المدروسة في جميع المحطات

ارتباط وبالتالي لا يوجد معامل ارتباط واضح فيما بينها أي أن تواجدها قد يعزى إلى عوامل أخرى وبالنتيجة نستطيع القول أن هذه العناصر موجودة وحدثت التفاوت في وجودها من منطقة إلى أخرى ومن نقطة لأخرى ضمن المنطقة الواحدة ومن فصل لآخر يتعلق بالعوامل الجيولوجية والعوامل الجيوكيميائية والتوازنات المادية - والتيارات البحرية والأمطار الحامضية - إلى جانب تعلقها بغزارة مياه التبريد وتدفق مجاري المصفاة والصرف الصحي وما تحتويه من هذه العناصر. إذ إن البيئات

أما مصفوفة العناصر النادرة فتظهر أن معامل الارتباط R يتراوح بين $0.11 < R < 0.99$ أي سجلت ارتباطاً أكبر فيما بينها من العناصر المعدنية الثقيلة كما أن أعلى قيمة ارتباط نجدها بين المحطتين ST2 وبينما نجد أن معاملات الارتباط للمحطة ST3 مع باقي المحطات كلها مقبولة وجيدة وهذا يقودنا إلى القول هذه العناصر مصدرها جيوكيميائي أو توازنات مادية إلى جانب المصادر الخارجية الأخرى [16]. بالنسبة لباقي العناصر وهي المجموعة الأخيرة لم تحقق أي مصفوفة

الشاطئية والنطاق الضحل غير هادئة وتتأثر بتغيرات درجة الحرارة وباختراق الضوء لها. كما تعمل التيارات البحرية على فصل وتحريك وفرز الرسوبيات وتؤثر الأمواج والتيارات المد والجزر على استقرار هذه الرسوبيات في القاع [3]. وهنا لا بد من الذكر بأن الفعل الإلكتروني لمياه البحر يزيد من الترسيب لأنه يؤدي إلى ندف أو معلقات شبه غروية ويمكن أن يكون توضع هذه الرسوبيات دائماً مؤقتاً حسبما تكون واقعة في أسفل مستوى قاعدة الموج كما تنشط العمليات الكيميائية العضوية في البيئات الضحلة حيث تتوفر

في مياهها المواد المنحلة المختلفة ويجري ترسيب الكربونات أما بسبب فقدان ثاني أكسيد الكربون المنحل مباشرة أو بسبب التمثيل اليخضوري للنباتات البحرية، ويمكن ان تترسب الكباريت المعدنية المنحلة بفعل البكتريات المرجعة ويضاف إلى ذلك ترسيب بعض المواد المنحلة بفعل عملية التبخر [16]. لذلك كان وجود العناصر الكيميائية في هذه البيئات له مصادر مختلفة تتعلق بطبيعة البيئات الرسوبية وليس بمصادر الملوثات ذات المنشأ الصناعي ومحطات المعالجة ومصبات الصرف الصحي فحسب.

- [1]- Chemie der Umwelt belastung, G. Fellenberg, Technische Universitat Braunschweig, 1990.
- [2]- أسس الترسيب وتطبيقاته، جامعة أسيوط 1960، د.سعد الدين النقاوي (لندن).
- [3]- علم الترسيب - د.محمد برهان عطائي 1981، جامعة دمشق، سورية.
- [4]- Hoenig, M. Puskaric, I. Choisy, P. Wartel, M. Analysis 19, 285-2(1991).
- [5]- Umweltvercchmutzung in und Um das gangesdeBta. Prof. Dr. J.N. Bhardra (Indien) and Prof. Dr. H. Newesely (Berlin).
- [6]- Thin Layer Chromatography, As Model System for Invest, Cation of the Mobility of Metals in Sediments. Iis. Iskric, B. Spoljar and O. Hadzija, Ruder Baskavic Institute, P.O.B/0/6 Zagreb (CROATH).
- [7]- Atom absorptions spektrometrie, Bernhard Welz 1983 Germany.
- [8]- Quantitative spektroskopie, Hans Jarg, Hediger 1985 Germany.
- [9]- تحديد أثر المعادن المنتقاة في الرسوبيات البحرية بواسطة طيف الامتصاص الذري باللهب
.Dregion I.B. and Aston S.R. (1984)
- [10]- Thompson M, Walsh Nj (1983) A Hand Book of inductively coupled plasma spectrometry, I. Edn Blachie publishers Glasgow London.
- [11]- Kombination der laserverdampfung der I.C.P Anvegimy (Laser ICP-AES), K. Dittrich, K. Niebegall und R. Wennrich sektion chemie der Karl Marx Uni. Leipzig (1987).
- [12]- Journal of Analytical Atomic Spectrometry, December 1988, Vol. 3, K. Dittrich Leipzig, Germany. pp.(1105-1110).
- [13]- Farey, J,B. Nelson, A.L, Atomic Absor. Spectro. pp. (67-94) Elesevier Scientific Publishing company, Amst. Netherland (1982).
- [14]- Feinberg So. Filipova AN (1983) Analysis Rud Swetnich Metalow, Metallurgisdat. Moskwa.
- [15]- Evaluation of some trace trace metals in sediments from the Continental shelf of Egypt. B. Mahmoud, Dept. of Oceanography faculty of Science Univ. of Alexandria 1992.
- [16]- Austria V. and Chorek C.Y, Journal Geochemistry Exploration, 6(21-232).