

Evaluation the availability of Al-Sinn lake for phosphorus pollution by self- cleansing

Dr. Leila Habib*

Dr. Mohamad Ghafar**

Zyad Hatem***

(Received 5 / 4 / 2017. Accepted 10 / 10 / 2017)

□ ABSTRACT □

Self-cleansing of lake for phosphorus (P) pollution identifies sum of mechanisms manage the phosphorus sink to sediments from solution: P co-precipitation with calcium carbonate or P precipitation; This study illustrated that the value of calcite saturation index was ($SI_{\text{calcite}} = 3.6$) and the ratio was ($SI_{\text{calcite}/\text{HAP}} = 0.31$) which were both positive. Besides, Sediments had 62% of total phosphorus as apatite inorganic phosphorus ($181.4 \text{ mmol L}^{-1}$). These parameters were not sufficient for lake to be recovered, due to high content of organic P and bioavailable P in terms of high value of Carlson's index ($TSI = 80.1$) which indicates typical trophic status. All indicators lead to fact that P is transported into Al-Sinn aquifer from Non-point resources of pollution in Al-Sinn Basin. Therefore, strategies are highly recommended to control the buildup of trophic status.

Keywords: Eutrophication, Calcite saturation index, Hydroxyapatite saturation index, Phosphorus fractionation.

* Prof. Department of Water and soil sciences - Faculty of Agriculture - Tishreen University - Lattakia - Syria.

** Assistant Prof. Department of Environmental chemistry - High institute for environment-tal researches - Tishreen University - Lattakia – Syria.

*** postgraduate student - Department of Water and soil sciences - Faculty of Agri-culture - Tishreen University - Lattakia - Syria.

تقييم قدرة بحيرة السن على المعالجة الذاتية من التلوث بالفوسفور

د. ليلى حبيب*

د. محمد غفر**

زياد حاتم***

(تاريخ الإيداع 5 / 4 / 2017. قبل للنشر في 10 / 10 / 2017)

□ ملخص □

يقصد بالمعالجة الذاتية للبحيرة من التلوث بالفوسفور مجموع الميكانيكيات التي تؤدي إلى تنظيم إخراج الفوسفور من الوسط المائي باتجاه الرواسب: ترسيب الفوسفور مع كربونات الكالسيوم؛ لقد بينت الدراسة أن قيمة دليل التشبع بالكالسيت ($SI_{\text{calcite}} = 3.6$) ونسبته إلى دليل تشبع بالهيدروكسيأباتيت ($SI_{\text{calcite}}/SI_{\text{HAP}} = 0.31$)، وهما قيمتان إيجابيتان، كما احتل تركيز الفوسفور بشكله الأباتيتي نسبة (62%) من الفوسفور الكلي المتواجد في الرواسب ($181.4 \text{ mmol.L}^{-1}$). لكن لا تعتبر هذه القيم كافية لتعافي البحيرة في ظل ارتفاع نسبة الشكل المتاح للنشاط الحيوي ونسبة الجزء العضوي منه، وهذا يبينه قيمة دليل كارلسون المرتفعة ($TSI = 80$) التي تدل على فرط تغذية نموذجي. تقود كل هذه المؤشرات إلى أن الفوسفور ينتقل بشكل رئيسي إلى الحامل المائي المغذي للنبع من المصادر غير المحددة المنتشرة على امتداد حوض السن، وليس المحيطة به بشكل مباشر. هذا ما يستدعي وضع استراتيجيات لاحتواء الحالة قبل تفاقمها.

الكلمات المفتاحية: فرط التغذية، دليل التشبع بالكالسيت، دليل التشبع بالهيدروكسي أباتيت، تجزئة الفوسفور.

* أستاذ - قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرس - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

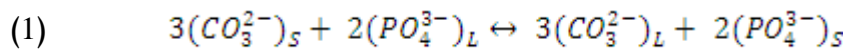
*** طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

مقدمة:

تحدث ظاهرة الإثراء الغذائي أو فرط التغذية eutrophication في النظم المائية الطبيعية بسبب الفوسفور الوارد إليها حسب (Johnston and Dawson, 2005) نتيجة النشاطات البشرية الزراعية والصناعية، وعندما يزيد معدل تركيز الفوسفور الكلي في مياه البحيرات عن $100\mu\text{g.L}^{-1}$ حسب وكالة حماية البيئة الأمريكية (USEPA, 1999) ومنظمة الصحة العالمية (WHO, 2002)، فإن ذلك يتسبب في نمو بعض أنواع الطحالب بشكل متسارع وهذا قد يهدد مياه البحيرات في فقدان صلاحيتها للشرب وفي بعض الأحيان صلاحيتها للري.

ومن جهة ثانية يساهم الفوسفات المحتجز فيرسوبيات المسطح المائي في جزء أساسي من التلوث بفرط التغذية، إذ تعتبر الرسوبيات بمثابة الخزان الذي يحتوي الفوسفور بأشكال كيميائية قابلة لأن تتفاعل مع المسطح المائي وتصبح متاحة للنشاط الإحيائي (Laseras, 1992، Søndergaard et al., 2003، Avileset al., 2006)، أو بالعكس يتم خروج الفوسفات من الوسط المائي باتجاه الرسوبيات (Stable, 1986 و Coelho et al., 2004) عند توافر عدة عوامل مثل (العمق، درجة الحرارة، القلوية alkalinity، درجة الـ pH، تجدد ماء الوسط، ظروف الأوكسدة).

عرف Neal (2001) المعالجة الذاتية (self-cleansing) من التلوث بالفوسفات، بقدرة المنظومة الطبيعية المائية على احتواء كمية الفوسفور الوارد إليها وفق آليتين أولاهما: الترسيب المرافق co-precipitation مع الكالسيوم (كربونات الكالسيوم)، وهو بالضرورة يؤدي إلى ضبط درجة الـ pH إلى مستوى ثابت كنوع من آلية تنظيمية Buffer mechanism (Froehlich, 1989)، ويتم الترسيب المرافق نتيجة حصول إحلال أيوني للكربونات في الشبكة البلورية للكالسيوم بواسطة الفوسفات وفق المعادلة (Ishikawa and Ishikuni, 1981):



ومن أجل تحديد كفاءة الوسط في ترسب الكالسيوم لا بد من بلوغ ثابت تشكل كربونات الكالسيوم حد التشبع، لذا يستدل عليه وفقاً لدليل التشبع بالكالسيوم Saturation Index الذي يوضح بالعلاقة التالية: (American Public

$$(2) \quad \text{SI}_{\text{CaCO}_3} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (\text{Health Association, 1999})$$

علماً أن pH: درجة حموضة الوسط المائي، pH_s : هي درجة حموضة قياسية يؤخذ بعين الاعتبار في حسابها العوامل التالية: ثابت تشرد حمض الكربونيك الأول والثاني بدلالة درجة حرارة الوسط المائي، وعامل القلوية Alkalinity، وفعالية كاتيون الكالسيوم والبيكربونات مقدراً mmol.L^{-1} ، وبدلالة معامل فعالية القوة الأيونية. وتعتبر الآلية الأخرى عن ميل الفوسفات إلى الترسيب sedimentation مع الكالسيوم وفق الشكل المبسط التالي $(\text{CaCO}_3 - \text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O})$ كما افترضها House, 1984 وهذا يفقد تدريجياً نحو تشكل الجزء الأباتايتي من الفوسفات الذي يعتبر الأكثر ثباتاً من بين أشكال الفوسفات الكيميائية، يستدل عليهم خلال حساب دليل التشبع بالهيدروكسي أباتايت SI_{HAP} بدلالة فعالية الأيونات المتشردة في ماء البحيرة الطبيعي مقدرة بـ mmol.L^{-1} (Aviles et al., 2006)، وتعطى بالعلاقة:

$$(3) \quad \text{SI}_{\text{HAP}} = 5 \cdot \log\{\text{Ca}^{2+}\} + 3 \cdot \log\{\text{HPO}_4^{2-}\} + 7 \text{pH} - \log K_{\text{S}_{\text{HAP}}}$$

يمثل $K_{\text{S}_{\text{HAP}}}$ عامل درجة ذوبان الهايدروكسيأباتايت النسبي انطلاقاً من ثابت تشرد الماء K_{dw} ، وثابت التشرد الثاني والثالث لحمض الفوسفوريك، وثابت تشكل هايدروكسيأباتايت $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ وفق المعادلة (4):

$$(4) \quad K_{\text{S}_{\text{HAP}}} = \frac{K_{\text{HAP}}^* \times K_{\text{dw}}}{(K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \times K_{\text{HPO}_4^{2-}})^3}$$

أثبتت نتائج تقدير الفوسفور في الرواسب بواسطة طريقة الاستخلاص المتعاقب sequential extraction أنه إذا تواجد الفوسفور مرتبطاً مع أكاسيد الحديد وهيدروكسيداتهما وكذلك مع المركبات العضوية في الرواسب فإن ذلك يعتبر مؤشراً رئيسياً على وجود الفوسفات المتاح للنشاط الإحيائي (Zhu et al., 2006)، وبالمقابل فالشكل المرتبط مع الكالسيوم هو نظرياً غير قابل للتفاعل مع الوسط المائي ويصطلح على تسميته الفوسفور الأباتايتي المعدني (AIP) (Rubanet, 1998, al., 1992, Ruttenberg, 2010, Ruiz et al.).

أهمية البحث وأهدافه:

تركزت الجهود في العقود الأخيرة على استثمار معظم الموارد المائية في ظل ازدياد الطلب على مياه الري والشرب والأغراض الصناعية، ومنها بحيرة السن التي تعتبر مياهاً استراتيجيةً لمحافظة طرطوس واللاذقية، وقد غدت ظاهرة فرط التغذية (الإثراء الغذائي) في البحيرة أمراً واضحاً يترافق مع تزايد النشاطات البشرية الزراعية والصناعية، من هنا تأتي أهمية هذه الدراسة التي تهدف إلى تشخيص حالة الإثراء الغذائي التي وصلت إليها البحيرة، وتقييم قدرة النظام البيئي على المعالجة الذاتية من خلال تحديد بعض المؤشرات البيئية في المياه والرواسب وأهمها: معامل الإثراء الغذائي، ودليل التشبع بالكالسيوم، ودليل التشبع بالهيدروكسيأباتايت.

طرائق البحث ومواده:

أ. منطقة الدراسة:

تعتبر بحيرة السن بحيرة تجميعة لنبع السن الذي يعتبر من أعزر الينابيع في المنطقة الساحلية، وتستثمر هذه البحيرة لأغراض الشرب وتربية الأسماك، ونفذت عليه مشاريع لإرواء 7000 هكتار تقريباً من المساحات الزراعية صيفاً، ويرفد سد السخابية والحويز بالمياه شتاءً. أما من الناحية الجيوكيميائية، فإن البحيرة تصنف من البحيرات الضحلة (قليلة العمق) Shallow lake (Selig et al., 2002; Jensen and Anderson, 1992; Preisinger, 1979) إذ إن متوسط العمق فيها أقل من (5 أمتار) وأعمق نقطة فيها لا تزيد عن 13 متراً، لذلك فهي تتصف بتجانس حراري بين السطح والعمق، وهي ذات تجدد طبيعي غزير للمياه ($9.2 \text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ ووسطياً)، من دون أن يتم إغفال الطبيعة التكتونية التي يمتاز بها حوض السن، فقد دلت الدراسات أن هشاشة طبقات الأرض في كثير من المناطق تتيح لمياه الأمطار التغلغل بسهولة عبر الشقوق والتكهفات حتى تصل إلى المستوى المائي الأساسي المغذي لمياه النبع، وتبلغ حداً يظهر فيه ارتفاع غزارة تدفق النبع بعد عدة ساعات من هطول المطر (الشركة العامة للدراسات المائية، 2004)، وبالتالي فإنه من المنطقي أن يتم التساؤل عن مصير الملوثات العضوية واللاعضوية الناتجة عن النشاطات البشرية في الحوض، وعن إمكانية انتقالها إلى المستوى الحامل الأساسي المغذي لمياه النبع وفقاً للمسار نفسه الذي تسلكه مياه الأمطار، ولو تحقق هذا فإنه من المستحيل معالجة أو ضبط تركيز الملوثات الواردة إلى مياه النبع.

ب. جمع العينات المائية والرواسب:

تم أخذ أربع عينات مائية من البحيرة في مناطق من وسط البحيرة ومناطق محيطية قريبة على التجمعات الطحلبية بواسطة جهاز اعتيان مائي (Vandorn water sampler) في فترتي (الفيضان الأعظمي في نيسان، والبحر الأعظمي في آب 2015)، حجم كل عينة 500mL، قسمت إلى جزأين: عينة تم ترشيحها بفلتر millipore 0.45µm وعينة أخرى دون ترشيح، وأضيف إلى كلتيهما بضع نقاط من الكلوروفورم لتنشيط النشاط الميكروبيولوجي، ثم وضعت

في حافظة محكمة مثلجة للتحليل الفوري، تم تقدير القلوية (بالمعايرة الحجمية) والبيكربونات (بالمعايرة الحجمية) وكاتيونات الكالسيوم والمغنيزيوم بالمعايرة بـ EDTA والصوديوم (بجهاز الflamometer) وأشكال الفوسفات المختلفة (لونياً بجهاز spectrophotometer) وتمت مطابقة البيانات مع بيانات لدراسة مفصلة من قبل (حسن 2011) وفقاً لاختبار (t)، وتم استنتاج التطابق في ظل عدم الاختلاف المعنوي عند مستوى معنوية ($p < 0.01$) وبناء عليه تم تحليل البيانات بناء على معطيات الدراسة السابقة (حسن 2011):

جدول (1): بعض الخصائص الكيميائية لمياه بحيرة السن.							
	pH	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Alk [*]	EC
		----- mmol.L ⁻¹ -----					μmoss.cm ⁻¹
# (n = 80)	7.30	0.85	1.63	0.996	5.21	3.01	460.3
بيانات الدراسة (n=4)	7.39	0.79	1.71	0.9	5.27	3.12	455.9

* : القلوية: معبراً عن عدد ميلي مولات الـ CaCO₃ اللازمة للمعايرة من قبل الحمض. n: عدد مرات الاعتيان.
T: درجة حرارة الماء القياسية الوسطية لمياه البحيرة مأخوذة على عمق العينات المائية (17.8 °C = 290.8°K).
: متوسط بيانات دراسة سابقة (حسن 2011).

أما عينة الرواسب فقد أخذت من منطقة واحدة لاعتبار التجانس في طبيعة البحيرة الراسبية، وتم ذلك بواسطة جهاز اعتيان (Van Veen Grab sampler) من عمق 3 متر تقريباً، تم تجفيف عينتين (سطحية 0 - 10cm ، وتحت سطحية 10-15cm) على درجة حرارة 60°C لمدة يوم كامل حتى ثبات الوزن، وتم تنخيلها على 150 μm. وتم إجراء تحليل كربونات الكالسيوم الكلية بطريقة المعايرة الحجمية، ومحتواها من الكربون العضوي بطريقة (Walkley & Black, 1963) بعد استبعاد الكربون اللاعضوي (مصدره كربونات الكالسيوم) بمعاملة الرواسب بكمية مكافئة للكلس الكلي الموجود في وزن العينة، وذلك بإضافة محلول HCl تركيزه 1M ثم الخض لمدة ساعتين. وتم إجراء الاستخلاص المتعاقب للفوسفور كما سيبين تالياً، وتم إدراج نتائج تحاليل الرواسب جميعها في الجدول (6).

ت. الأنواع الكيميائية للفوسفور في المياه:

أ- الفوسفور الفعال الذائب (DRP) Dissolved reactive Phosphorus (للعينة المفلتر، والقياس مباشر). ب- الفوسفور الكلي الذائب (TDP) Total dissolved Phosphorus (للعينة المفلتر بطريقة الهضم بمادة بيروفسفات البوتاسيوم مع التسخين بوجود حمض الكبريت. ج - تقدير الفوسفور الكلي (TP) Total P (للعينة غير المفلتر بطريقة الهضم الرطب (باستخدام حمض الآزوت وحمض الكبريت). ثم تم القياس بجهاز spectrophotometer على طول موجي 880nm حسب طريقة (Murphy & Riley, 1962). ثم تم حساب الفوسفور الغروي (PP) Particulate Phosphorus بالعلاقة:

$$(5) PP = TP - TDP$$

ث. الاستخلاص المتعاقب لأشكال الفوسفور في الرواسب sequential extraction :

أجري هذا الاختبار لتقدير أشكال الفوسفور في الرواسب وفق بروتوكول SMT برنامج الاختبارات والقياسات والمحاليل القياسية الأوروبية - بروكسل (SMT) European Commission, Standards, Measurements (and Testing Program) ، والمعدلة من قبل (Rubanet al., 1999): تتألف طريقة الاستخلاص المتعاقب من ثلاث مراحل من الاستخلاص (ثلاث متسلسلات مستقلة عن بعضها) : يؤخذ لكل متسلسلة وزن (200mg) من عينة الرواسب ويواقع مكررين لكل منها، وتلخص مراحل الاستخلاص بالترتيب مبينة في الجدول (2).

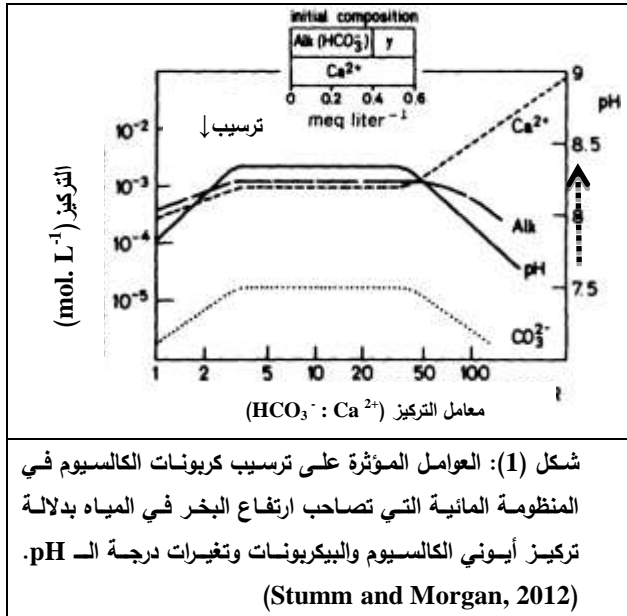
جدول (2): مراحل الاستخلاص المتعاقب وفق بروتوكول SMT المعدلة من قبل (Rubanet al., 1999).			
الهدف من مرحلة الاستخلاص	ظروف التجربة	مادة الاستخلاص extractant	
استخلاص الفوسفور المرتبط مع أكاسيد الحديد غير المتاح للنشاط الإحيائي ((يتم تقديره على أساس #NAIP))	خض -تثقيل - ترشيح (*)	أولاً: 1M NaOH	المتسلسلة الأولى
	خض بسيط - ترقيد طيلة الليل - تثقيل - ترشيح	ثانياً: 4mL HCl 3.5M تضاف 10mL من رشاحة المرحلة السابقة	
	خض 5 دقائق - تثقيل - ترشيح	غسيل NaCl للجزء المعلق (تكرر المرحلة مرتين)	
طررد شوارد الهيدروكسيل وتخفيف قلوية المعلق وإشباع سطوح الرواسب بشوارد الصوديوم	خض -تثقيل - ترشيح	ثالثاً: 1M HCl للجزء المعلق	المتسلسلة الثانية
استخلاص الفوسفور المرتبط مع الكالسيوم الغير متاح ((يتم تقديره على أساس #AIP))	خض -تثقيل - ترشيح	أولاً: الترميد	
إرجاع كافة أشكال الفوسفور العضوي إلى الشكل اللاعضوي	درجة الترميد (450°C) -مدة الترميد (3hr)	ثانياً: 3.5M HCl	
استخلاص كافة أشكال الفوسفور في الرواسب (الفوسفور الكلي) ((يتم تقديره على أساس #TP _{sed})	خض -تثقيل - ترشيح	أولاً: 1M HCl	المتسلسلة الثالثة
استخلاص الفوسفور اللاعضوي المرتبط مع الغرويات العضوية القابل للحلمة (متاح جزئياً) للنشاط الإحيائي. ((يتم تقديره على أساس #IP))	خض -تثقيل - ترشيح	+ غسيل بالماء المقطر (لغسل الفائض من شوارد الكلورايد) (تكرر المرحلة مرتين)	
	خض 5 دقائق - تثقيل - التخلص من الجزء الطافي	+ تجفيف	
إرجاع كافة أشكال الفوسفور العضوي إلى الشكل اللاعضوي	درجة حرارة التجفيف (80°C)	ثانياً: ترميد	المتسلسلة الثالثة
استخلاص كافة أشكال الفوسفور العضوي (المتاح ببطء للنشاط الإحيائي) ويصطلح على تسميته الفوسفور المتبقي O-P. ((يتم تقديره على أساس #O-P))	خض -تثقيل - ترشيح بالمليور	ثالثاً: 1M HCl	
الخض : يتم بحيث نضمن تحريك المعلق مع الطور السائل طيلة الليل (16hr). التثقيل: في كل المراحل على قوة طرد (2000) لمدة (15min)، إذا لم يتم ذلك خلاف ذلك. الترشيح: في كل المراحل تمت باستعمال أفراس ميليور (0.45µm). القياس: سيكترفوتومترياً (Murphy و Riley 1962). #AIP: (Apetite inorganic -P): الفوسفور المعدني غير المتاح للنشاط الإحيائي (المرتبط مع الكالسيوم - كربونات الكالسيوم). #NAIP (Non-apetite inorganic P): الفوسفور اللاعضوي القابل للإتاحة (المرتبط المرتبط مع الأكاسيد والهيدروكسيدات). #IP (Inorganic P): الفوسفور اللاعضوي من الرواسب. #OP (Organic P): الفوسفور المتبقي وهو يمثل الأشكال العضوية القابل للإتاحة جزئياً بفعل التمعدن أو الهيدروليز. #TP _{sed} (Total P) الفوسفور الكلي للرواسب.			

النتائج والمناقشة:

يظهر في الجدول (1) القيم الوسطية للخصائص الكيميائية للبحيرة. إذ سبق وأن تم تحديد نوعية المياه في كونها هيدروكربوناتية كلسية وهذا يميز البحيرة في فترة الهطل المطري، لكن تتحول إلى هيدروكربوناتية صوديومية عند امتداد الجفاف صيفاً إلى فترات طويلة حسب حسن (2011) والشركة العامة للدراسات المائية في تقريرها الهيدروجيولوجي (2004)، يتم تفسير هذا التحول في نوعية المياه إلى القدرة التنظيمية للبحيرة على مقاومة تغيرات درجة الـ pH والقلوية التي تتجم عن الاستنزاف المائي الحاصل في الصيف نتيجة البحر. تعرّف القلوية المتبقية بدلالة

كل من القلوية الكلية وفعالية شوارد الكالسيوم مقدرةً بـ (mmol.L^{-1}) حسب (Stummand Morgan 2012) بالعلاقة: $[\text{Alk}]_{\text{T}}[\text{Alk}]_{\text{res}} = 2 \times [\text{Ca}^{2+}]$ - (6).

وحسبت من معطيات الجدول (1) فوجد أنها تساوي ($[\text{Alk}]_{\text{res}} = 0.25 \text{mmol.L}^{-1}$)، أي أن ($2[\text{Ca}^{2+}] > [\text{Alk}]_{\text{T}}$)، ويشرح الشكل (1) أنه رغم ارتفاع معدلات البخر من البحيرة في فترات الصيف فإن بلوغ تركيز كل من البيكربونات والكالسيوم في الماء حد الإشباع لا يؤدي إلى حدوث ترسيب كربونات الكالسيوم مما لم تكن درجة



الـ pH المقيسة عند حدود عالية، وإن أي تغير في درجة الـ pH نحو الارتفاع سيؤدي إلى ترسيب الكالسيت كتفاعل توازن وبالتالي خفض القلوية ودرجة الـ pH، كما سيؤدي إلى سحب صفة الكالسيوم ككاتيون سائد في الوسط المائي، وتصبح السيادة الكاتيونية صوديومية لكون أملاح الصوديوم تبقى ذائبة في ظل هذه الظروف، ولكنها مؤقتة فقط عند امتداد فترة البخر الأعظمي (Al-Droubiet *et al.*, 1980).

أ- الأشكال الكيميائية للفوسفات في مياه البحيرة وتحديد درجة فرط التغذية: يبين الجدول (3) تحليل الأشكال الكيميائية للفوسفور في المياه:

جدول (3): الأشكال الكيميائية للفوسفور في المياه. ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)					
TP	TDP	DRP	PP	PP: TP (%)	TSI*
فترة الفيض (نيسان - 2014)					
201.17	30.05	7.31	171.11	85.0	80.63
فترة البخر الأعظمي (أب - 2014)					
169.88	45.11	21.7	124.77	73.44	78.19
*TSI: Trophic status index: دليل حالة فرط التغذية حسب Carlson, 1971.					

وضع كارلسون (Carlson, 1971) دليلاً عددياً يحدد درجة فرط التغذية التي يمكن أن تلاحظ في أي مسطح مائي اعتماداً على أحد ثلاث مؤشرات على الأقل (محتوى المياه من الكلوروفيل α ، محتوى المياه من الفوسفور الكلي، والعمق الأقصى للنفاذية الضوئية مأخوذاً بقرص سيكتشي Secchi desk index) لذا يؤخذ دليل فرط التغذية (TSI) في البحيرة حسب Addy & Green (1996) بالعلاقة الرياضية (6) وكذلك يتم تصنيف درجة فرط التغذية وفق

$$\text{الجدول (4): } \text{TSI} = [14.42 \times \ln \text{TP} (\mu\text{mol/L})] + 4.15 \quad (7)$$

جدول (4) : تصنيف البحيرة وفق دليل كارلسون .			
تصنيف # البحيرة	دليل الاثراء TSI	TP $\mu\text{mol.L}^{-1}$	تعريف الحالة
Oligotrophic	<39	<12	محتوى الوسط منخفض من المغذيات والقدرة الانتاجية. المياه صافية. الكتلة الأسفل من العمود يحوي مدداً كافياً من الأوكسجين المنحل
Mesotrophic	40-50	12-24	البحيرة ذات قدرة انتاجية متوسطة. المياه نسبياً صافية في السطح العلوي. كتلة النبات والطحالب متوسطة الكثافة
Eutrophic	50- 110	>24 >96 (بالنسبة للحالات الشديدة)	البحيرة ذات قدرة انتاجية عالية. يمكن أن تتسبب المياه الكتلة الطحلبية أكثر من كتلة النباتات المائية المغمورة والطاقية. تنحو المياه لأن تكون أكثر عنامة وأكثر عكارة. يقل المحتوى بالأوكسجين المنحل. تظهر مخاوف من نمو بعض الطحالب والبكتيريا المفترزة للأفلاتوكسينات السامة.
تصنيف حالة الاغتناء البحيرة وفقاً لدليل كارلسون في فترتي الفيض الأعظمي والبخر الأعظمي			
تصنيف البحيرة (Eutrophic)		⇒ {	80.63 78.19 = TSI لبحيرة السن
# : تصنيف البحيرة وفق TSI يتم تحديده حسب (Carlson, 1971)، و (USEPA, 2008)، والتقارير الصادر عن . Water Quality Assessment – Department of Environmental Quality – Mississippi 2012			

من نتائج الجدول (4) يلاحظ ارتفاع تركيز الفوسفور الكلي إلى معدل شديد (201.1) $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ، يزيد بمعدل عشرة أضعاف عن التركيز المسموح به عالمياً، كذلك يلاحظ أن التركيز ثابت في البحيرة في كل أيام السنة نسبياً بحساب قيمة دليل فرط التغذية TSI من المعادلة (7) بلغت (80.63) في فترة الفيض و(78.19) في فترة البخر، مما يدل على أن البحيرة تعاني من فرط تغذية عالي Eutrophic. على الرغم من تصنيفها كمياء متجددة من حيث ارتفاع قيمة غزارتها الوسطية ($9.2\text{m}^3.\text{S}^{-1}$) وبالإضافة إلى كونها تصنف من البحيرات الضحلة، وهذا يفسر ملاحظة التجمعات الطحلبية الكثيفة في مناطق من ضفاف البحيرة على الجانب الشمالي والشمالي الغربي منها، حددت زينب (1996) منها نوع (Cymatopleura).

جدول (5): حساب الثوابت الأساسية اللازمة لحساب درجة التشبع بالكالسيت $SI_{Calcite}$. ودليل التشبع بالهيدروكسيأباتايت SI_{HAP} . درجة الحرارة $(T = 290.8 \text{ } ^\circ\text{K})$.

pK_2	$pK_s: Calcite$	$E_{(T)}$	$A_{(E,T)}$	$I_{(EC)}$	$pf_{m(L,A)}$
10.40	8.44	80.87	0.51	0.007	-0.117

$\gamma(\text{HCO}_3^-)$	$p\{\text{HCO}_3^-\}$	$\gamma(\text{Ca}^{2+})$	$p\{\text{Ca}^{2+}\}$
3.702	1.285	0.693	0.053

حساب فعالية الكالسيوم والبيكربونات:

pH	pH_s	$SI_{Calcite}$	$\log SI_{calcite}$
7.29	3.64	3.65	0.56

قيمة دليل التشبع بالكالسيت ($SI_{Calcite}$):

$\gamma(\text{HPO}_4^{2-})$	$p\{\text{HPO}_4^{2-}\}$	$\log(Ks_{HAP})$
0.912	0.124	-13.622

حساب فعالية الفوسفات علماً أن قيمتي الـ pH وفعالية الكالسيوم هما السابقتان وحسب المعادلتين (3 - 4)

$SI_{HAP} = 63.27$	\rightarrow	$\log SI_{HAP} = 1.80$
--------------------	---------------	------------------------

قيمة دليل التشبع بالهيدروكسيأباتايت:

$$0.31 = \frac{\log SI_{Calcite}}{\log SI_{HAP}}$$

وتصبح النسبة اللوغاريتمية

pK_2 : ثابت حمض الكربون الثاني:

$$pK_2 = 107.8871 + 0.03252849T - \frac{5151.79}{T} - 38.92561 \log T + \frac{563713.9}{T^2}$$

$pK_s: Calcite$: ثابت انحلال الكالسيت:

$$pK_{s:calcite} = 171.9065 + 0.077993T - \frac{2839.319}{T} - 71.595 \log T$$

$pf_{m(L,A)}$: معامل فعالية القوة الأيونية ويحسب بدلالة القوة الأيونية $I_{(EC)}$ بالعلاقة:

$$pf_m = A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.31 \times I \right)$$

حيث تم حساب القوة الأيونية للوسط انطلاقاً من الناقلية الكهربائية بالعلاقة:

$$I = 1.6 \times 10^{-5} \times EC$$

$A_{(T)}$: ثابت ديباي-هيوكل بدلالة درجة الحرارة:

$$A = 1.82 \times 10^6 \left(\frac{60954}{T + 116} - 68.937 \right) \times T^{-\frac{3}{2}}$$

يعتبر هذا الدليل مؤشراً تقييماً لفرط التغذية ضمن البحيرة في وضعها الراهن، ويمكن أن يتطور إلى ما يهدد صلاحية المياه للشرب، لأن فرط التغذية ناجم عن ارتفاع تركيز الفوسفور المتاح حيوياً وهذا يعني ارتفاعاً موازياً لتراكيز الآزوت الناجم عن تمعدن المادة العضوية الناتجة عن تحلل الكائنات الحية في الوسط المائي، ويترافق ذلك مع كون النسبة المئوية للفوسفور المرتبط بالجزء الغروي المحمول في المياه تمثل (85%) من الفوسفور الكلي في المياه. يمكن تفسير ذلك بتأثر المستوى المائي الأساسي المغذي لمياه النبع بالنشاطات الزراعية والبشرية (Sharpley et al., 2002). كما يمكن أن يهدد صلاحية المياه للري لأن النمو الطحلبي المتسارع يرفع من تكاليف صيانة شبكات الري الحكومية وخصوصاً الشبكات الحديثة منها، على الرغم من الجهود التنفيذية التي تمت بهدف عزل البحيرة عن مصادر التلوث المنتشرة للحوول دون وصولها عن طريق الجريان السطحي.

ب - حساب دليل التشبع بالكالسيت ودليل التشبع بالهايدروكسيأباتايت: من العلاقة (1) يتم حساب قيمة pH_s في الجدول (5) بالعلاقة الرياضية وفقاً لـ APHA (1999):

$$(8) \quad pH_s = pK_2 - pK_{s,calcite} + p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-] + 5p f_m$$

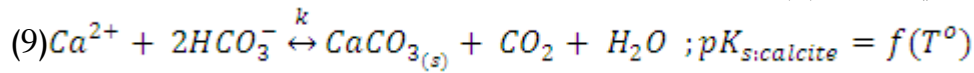
ويقوم حساب الدليل على افتراض أن عملية التشبع بالكالسيت تابعة بشكل أساسي لدرجة الحرارة من أجل حساب ثابت تشكل الكالسيت $K_{s,calcite}$ والأنواع الكيميائية الكربونية في البحيرة التي تمثل شوارد البيكربونات الشكل السائد لها في بحيرة السن (APHA, 1999)، ويؤخذ بعين الاعتبار قلوية الوسط، هذه الافتراضات لا تتوافق مع افتراضات (Neal, 2001، و Nealet al., 2002) التي قامت - بحسب ظروف منطقة دراستهم - مبنية على كون ثابت تشكل كربونات الكالسيوم $K_{s,calcite}$ مرتبطاً بمعامل التجدد الطبيعي للماء مستقلاً عن درجة الحرارة، وتم افتراض ثباتية القلوية وتركيز الكالسيوم، لكنها تتوافق مع نتائج الباحثين السابقة من حيث تابعيتها لدرجة الـ pH، وتتوضح طريقة حساب دليل التشبع بالكالسيت المفصلة وفقاً لبيانات الجدول (5). ووفقاً لظروف البحيرة من حيث درجة الحرارة ودرجة الـ pH ضمن المدى (7.0 و 9.2) تم اعتبار الشكل الفوسفاتي HPO_4^{2-} من أشكال الأورثوفوسفات الشكل السائد في النظم الطبيعية المائية، وبغض النظر عن النوع الأيوني لشاردة الأورثوفوسفات فإن جميعها تسلك الآلية نفسها في الإحلال الأيوني مع شاردة الكربونات داخل الشبكة البلورية لحبيبات الكالسيت حسب الظروف السائدة (Yun Liu et al., 2012، Karageorgiou et al., 2007 و Ishikawa and Ishikuni, 1981).

تدل النتائج على أن القيمة الايجابية لدرجة التشبع بالكالسيت (وأكبر من الواحد) على تأكد حدوث حالة الترسيب بالكالسيت ضمن الظروف الترموديناميكية ($SI_{calcite} = 3.65$)، ووقوع قيمة لوغاريتم درجة التشبع بالكالسيت ($0.56 = \log SI_{calcite}$) بين [0، +1]، ما يعني أن الوسط المائي مشبع بأجناس كربونات الكالسيوم بمقدار أربعة أضعاف تقريباً عن درجة التشبع، ما يؤكد احتمالية تنوي دقائق الكالسيت في الوسط المائي حسب افتراض (Neal, 2001).

تتداخل عدة عوامل في ممانعة أو تحفيز ترسيب الكالسيت، فقد ذكر (Murphy et al., 1981) أن الكربون العضوي الذائب (المواد العضوية منخفضة الوزن الجزيئي) يقوم بممانعة ترسيب كربونات الكالسيوم، وخصوصاً عندما يتواجد في المياه بتركيز مرتفعة (البولي فوسفات ومشتقات الفوسفات العضوية)، لكنها إن تواجدت بتركيز منخفضة فإنها يمكن أن تساهم في حدوثاً لادمصاص والترسيب وقد تم تفسير ذلك بتحفيز نشاط الأحياء الدقيقة على التمثيل الضوئي، وبالتالي امتصاص البيكربونات وإطلاق كمية مكافئة من الهايدروكسيل، وهذا يؤثر على pH الوسط ويعزز ترسيب الكالسيت، وأوضح (Yun-Liu et al., 2012) أن قدرة الكالسيت على ترسيب الفوسفات تقل كلما ارتفعت درجة الـ pH في النطاق (8 - 11)، وذكر (Mueller, 1972) من المؤشرات البيئية التي تعرقل ترسيب كربونات الكالسيوم إذا كانت النسبة المولية بين كاتيون الكالسيوم والمغنيزيوم (أقل من 2) بسبب تشكل كربونات المغنيزيوم وهذا ينطبق على مواصفات البحيرة إذ تبلغ النسبة المولية بين الكاتيونين ($1.64Ca^{2+} : 1Mg^{2+}$) لكن دحض هذا الافتراض (Stable, 1986) إذ برهن أن العامل الرئيس هو أن يكون دليل التشبع بالكالسيت إيجابياً.

كما تم استنتاج النسبة اللوغاريتمية ($SI_{calcite} : SI_{HAP}$) في الجدول (5) وتساوي 0.31، هذا يفيد في استقراء ثلاث آليات تحدث في ظروف الوسط المائي لبحيرة السن (Donnert et al., 2006 و Neal et al., 2002): أ- ترسيب الفوسفور sedimentation على شكل فوسفات كالسيوم بشكل غير عكوس نسبياً وتحدث في السطح البيئي للرواسب مع الكتلة المائية. ب- ترسيب الفوسفور مرافقاً الكالسيت Co-precipitation وتظهر بشكل أكيد في فترات التبخر

الأعظمي والتدفق الأدنى. جـ. مقاومة ارتفاع درجة الـ pH نتيجة القلوية بإطلاق كمية مكافئة من حمض الكربونيك الضعيف كما في المعادلة (8):



بتأكيد أن ثابت تشكل الكالسيت تابع لدرجة الحرارة (مقدرة بالكلفن $T = 290.8$).

ت - أشكال الفوسفور في الرواسب:

تم اختيار طريقة تجزئة الفوسفور المعتمدة من قبل اللجنة الأوروبية لبرنامج الاختبارات والقياسات والمحاليل القياسية - بروكسل (SMT) European Commission, Standards, Measurements and Testing من بين طرق التجزئة الأخرى، وهي من الطرق الأكثر سهولة في التطبيق، وتبين أنها أعطت نتائج مقبولة وأكثر دقة بخاصة مع عينات الرواسب ذات الطبيعة الكلسية (Chaoet al., 2008 و 2009) من خلال دراسات مقارنة بين أكثر الطرق شيوعاً لتجزئة الفوسفور في الرواسب، وكون هذه الطريقة متلائمة مع أهداف الدراسة في تقييم تراكيز الفوسفور الذي تكتفه رواسب البحيرة، وذلك من خلال تحديد أشكال الفوسفور الكيميائية (فوسفور معدني - فوسفور عضوي - فوسفور أباتيتي - فوسفور لأباتيتي)، لكنها لا تقوم بتقدير الأنواع الكيميائية التي تتضمن تحت أشكال الفوسفور العضوي أو الفوسفور المعدني كما تحددها الطرق الكيميائية الأخرى.

جدول (6): بعض الخصائص الكيميائية للرواسب.							
العينة	CaCO ₃	TOC	الأشكال الكيميائية للفوسفور في الرواسب (التراكيز mmol.L ⁻¹)				
	%	%	NAIP	AIP	IP	OP	TP _{sed}
السطح	38	1.54	37.77 (20.8)	113.16 (62.4)	121.13	43.37 (23.9) [#]	181.4
تحت سطحي	41	2.50					

[#] : تعبر القيم الرقمية بين قوسين عن النسبة المئوية للشكل الكيميائي بالنسبة للفوسفور الكلي.
CaCO₃: المحتوى من الكلس الكلي.
TOC: الكربون العضوي الكلي في الرواسب.

تفيد طريقة الاستخلاص المتعاقب في فهم التفاعلات المتبادلة بين الفوسفور والطور الراسب من جهة، وبين الفوسفور والوسط المائي المحيط من جهة أخرى من خلال تحديد الأنواع الكيميائية الممثلة للفوسفور في الطور الراسب من البحيرة (Silva 2009 و Huoet al., 2010)، ومنه يتم التوصل إلى فهم قدرة النظام البيئي على تنظيف نفسه ذاتياً من الفوسفور، وازدياد درجة حرارة الوسط المائي في ظروف التدفق الأدنى مع تناقص مساحة الجسم المائي يؤدي إلى: زيادة نشاط تفاعلات تشكل الكالسيت calcite formation في محاذاة شواطئ البحيرات، وتزداد فرصة حدوث عملية الترسيب المرافق للفوسفور Phosphorus co-precipitation في حيث تزداد قساوة المياه، ويصبح التوزيع متجانساً لأيونات الفوسفات على السطح النوعي للفلز (الكالسيت) عند درجة حرارة 20°C ومدى درجة pH يقع بين (9.5- 7.9) حسب (Ishikawa & Ishikuni, 1981)، هذا يتوافق بشكل مؤكد مع افتراضات (Stumm & Morgan, 1996).

يمكن تحديد من الجدول (6) الأشكال الكيميائية للفوسفور غير المتاح للنشاط الإحيائي (وهي أشكال الفوسفور المعدني المرتبط مع الكالسيوم AIP Apatite Inorganic Phosphorus)، بينما يمثل الشكل اللاعضوي من الفوسفور المرتبط بشكل رئيس مع أوكسيدات وهيدروكسيدات الحديد والألمنيوم الشكل المتاح للنشاط

الحيوي (NAIP Non Apatite Inorganic Phosphorus)، والشكل اللاعضوي IP يمثل كافة أشكال الفوسفور الذي يمكن أن يقارب مجموع الشكلين السابقين ($IP = NAIP + AIP$)، والشكل العضوي O-P هي كافة أشكال الفوسفور المحتجز ضمن الكتلة الحيوية في الرواسب ويمكن أن تكون متاحة جزئياً للنشاط الحيوي (بفعل عمليات التمعدن mineralization للمادة العضوية).

يمثل الفوسفور الكلي في الرواسب TP مجموع (OP + IP) بشكل تقريبي. $181.4 \text{mmol.Kg}^{-1} = TP$ تعادل تقريبياً (5.6g.Kg^{-1}). يمثل الفوسفور الأباتيتي AIP نسبة تبلغ (62.4%) بينما لا تتجاوز نسبة الفوسفور المحتجز في الرواسب بشكل عكوس نسبة (25%) (Coelho et al., 2004) ما يعني أن المنظومة المائية لبحيرة السن كفاءة في سلب الفوسفور من المحلول المائي وحجزه بشكل غير عكوس لكي يتاح للنشاط الحيوي. يعود هذت إلى طبيعة الرواسب الكربوناتيية (فهي ذات محتوى عالي من $\text{CaCO}_3 = 40\%$ تقريباً)، هذه النسبة تتوافق مع الآليات الناظمة لتحييد sink الفوسفور من المنظومة المائية وتركزها باتجاه الرواسب. تبلغ نسبة الفوسفور العضوي تقريباً (24%) من الفوسفور الكلي، والذي يعتبر مؤهلاً ليرفد المسطح المائي أيضاً بالفوسفور المعدني الذائب الفعال عندما يتعرض لتفاعلات تمعدن المادة العضوية ضمن الجسم المائي، فقد أثبتت الدراسات قدرتها الاستفادة من الفوسفور المرتبط بشقه الغروي (Sleiget al., 2002 و Wang et al., 2006)، وبالرغم من كونها منخفضة كنسبة مئوية لكنها تبلغ تقريباً (1.3g.Kg^{-1}) وهي نسبة عالية لكي تكون محمولة في سرير البحيرة.

يمكن للشكل الأباتيتي أن يصبح متاحاً عندما تتأمن ظروف لاهوائية في السطح الفاصل (ماء - رواسب) (Garcia-ruiz et al., 2001)، وأثبتت (Jiang et al., 2011) أنه يمكن أن يكون متاحاً عند درجات الـ pH شديدة الانخفاض، وهذا غير ممكن في وسط ماء البحيرة لقدرتها التنظيمية العالية. لكن بمجمل القول أن سيادة الشكل الأباتيتي للفوسفور في الرواسب يعود إلى عدة مصادر: مصدر خارجي ناجم لكون الفوسفور الأباتيتي كأحد مكونات الصخور الكلسية المؤلفة للحوض المائي (basin lithology) (Aviles et al., 2006)، ومصدر داخلي ناجم عن الترسيب المرافق للفوسفور مع كربونات الكالسيوم، والترسيب على شكل فوسفات كالسيوم. كل هذه المؤشرات تقود إلى أن الفوسفور الرئيس محمول إلى المستوى المائي المغذي للنبع أي من المصادر غير المحددة المنتشرة Non-point pollution resources على امتداد حوض السن، وليس المحيطة به بشكل مباشر.

الاستنتاجات والتوصيات:

بينت نتائج تحليل أشكال الفوسفور في الرواسب بالاستخلاص المتعاقب أن نسبة الفوسفور المتاح لنشاط الطحالب يبلغ نسبة 20.8% من الفوسفور الكلي في الرواسب بينما يبلغ الشكل المعدني غير المتاح منه (الأباتيتي) نسبة تبلغ (62.4%)، وهذا يعود إلى سيادة الآليات mechanism التي تنظم ترسيب الفوسفات مع الكالسيوم precipitation أو الترسيب المرافق co-precipitation مع الكالسيوم بسبب كون دليل التشبع بالكالسيوم إيجابياً ($SI = 3.65$) والنسبة ($SI_{\text{calcite}}/SI_{\text{HAP}} = 0.31$) التي تكشف بصورة واضحة قدرة عالية للبحيرة على المعالجة الذاتية، لكنه ومن جهة أخرى يمكن تقييم بحيرة السن أنها في حالة فرط تغذية، وفقاً لدليل كارلسون الذي بلغ قيمة عالية ($TSI = 80.6$)، ويستنتج من ذلك إلى أن الفوسفور يرد إلى البحيرة بسبب النشاطات البشرية (Anthropogenic phosphorus) التي تنتشر بشكل غير محدد (non-pointed) على امتداد الحوض المغذي المستوى المائي الأساسي المغذي لمياه النبع، وهذا يستدعي وضع استراتيجيات لاحتواء الحالة قبل تفاقمها.

المراجع:

1. الشركة العامة للدراسات المائية.دراسة تطوير وتحديث شبكات الري والصرف في سهل السن (7500 هكتار)، التقرير الفني الاقتصادي. فرع السن، مديرية الموارد المائية، وزارة الري.2004.159 صفحة.
2. حسن، نبيل. استخدام تقنيات GIS لتقويم موارد المياه الجوفية في حوض السن. أطروحة ماجستير، اختصاص الهندسة المائية والري، كلية الهندسة المدنية، جامعة تشرين،2011. 129 صفحة.
3. زينب، أسمهان. دراسة ميكروبيولوجية وتحليلية لعدد من مصادر مياه الشرب والمسطحات المائية فيمحافظة اللاذقية، أطروحة الماجستير، كلية العلوم، جامعة تشرين،1996.209 صفحة.
4. ADDY, K. AND L GREEN.. *Phosphorus and lake aging*. Natural Resources Facts, Fact sheet No. 96-2. University of Rhode Island. 1996. 1- 10.
5. AL-DROUBI A., B. FRITZ, J. Y GAC, Y. TARD.*Generalized residual alkalinity concept; Application to prediction of the chemical evolution of natural waters by evaporation American journal of science*. vol. 280, **1980**, 560-572
6. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION.*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Book. 540 pages .1999.pp: 33.
7. AVILE'S A., J. RODEROB, V. AMORES , I. DE VICENTE, M. I. RODRIGUEZ, AND F. X. NIELL (2006).*Factors controlling phosphorus speciation in a Mediterranean basin (River Guadalfeo, Spain)* . Journal of Hydrology. **331**, 396– 408.
8. CARLSON R. E.*A trophic state index for lakes*. Limnology and Oceanography. Vol 22, 1977, 361-369.
9. CHAO W., Q. JIN, G. Z. YONG, Z. LI, L. AND XIAO-CHEN.*Vertical Distributions of Phosphorus Fractions in Sediments of Three Typical Shallow Urban Lakes in P.R. China*. Polish J. of Environ. Stud.**17(1)**, 2008, 155-162
10. COELHO J.P., M.R. FLINDT, H.S. JENSEN, A.I. LILLEBØ, M.A. PARDAL.*Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61, 2004,583–590.
11. DONNERT D., U. BERG, P. G. WEIDLER, R. NÜESCH, Y. SONG, M. SALECKER, I. KUSCHE, W. BUMILLER AND F. FRIEDRICH.*Phosphorus removal and recovery from waste water by crystallization*. Schriftenreihe "Geo- und Wassertechnologie" 03/02, AedificatioVerlag, Freiburg i. Br., 2006, ISSN 1610-3645
12. FROELICH P. N.*Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism*. Limnology and Oceanography. 1988, 33(4, part 2) 649-668.
13. HOUSE, W.A. *The kinetics of calcite precipitation and related processes*. In: *Fifty-second annual report for the year ended 31st March 1984*. Ambleside, UK, Freshwater Biological Association. (Annual Report, Freshwater Biological Association, Ambleside). 1984, 75-90.
14. HUO, S., F. ZAN, B. XI, Q. LI AND J. ZHANG: *Phosphorus fractionation in different trophic sediments of lakes from different regions, China*. J. Environ. Monit.2011. available at website: <http://pubs.rsc.org> | doi:10.1039/C0EM00696C.
15. HUPFER M., D. ZAK, R. ROßBERG, C. HERZOG, R. PÖTHIG: *Evaluation of a well-established sequential phosphorus fractionation technique for use in calcite-rich lake sediments: Identification and prevention of artifacts due to apatite formation*. Limnology and Oceanography . **7**, 2009, 399–410.

16. ISHIKAWA M. AND M. ICHIKUNI: *Co-precipitation of phosphate with calcite*. Geochemical Journal, vol. **15**, 1981, 283-288.
17. JENSEN H. S.; AND F. O. ANDERSEN: *Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes*. Limnol. Oceanogr., **37(3)**, (1992), 557 - 589
18. JIANG C., HU J., HUANG X., LI C., DENG J., ZHANG J. AND LIU F., *Phosphorus speciation in sediments of Lake Hong feng, China*: Chinese Journal of Oceanology and Limnology, **29 (1)**, 53-62, 2011.
19. JOHNSTON, A. E., AND C. J. DAWSON, *Phosphorus in Agriculture and in Relation to Water Quality* . **Report**. Agricultural Industries Confederation - UK. 2005
20. KARAGEORGIU K., M. PASCHALIS, AND G. N. ANASTASSAKIS, *Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent*. Journal of Hazardous Materials **A139**, 2007, 447-452.
21. LASERAS, P. L., *Sedimentary Phosphorus Dynamics in epicontinental systems : A literature review*. Oecologiaaquatica , **10**, 1992, 113-125.
22. LIU Y., X. SHENG, Y. DONG AND Y. MA, *Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH*. Desalination **289**, 2012, 66-71.
23. MUELLER G., G. IRION, AND U. FOERSTNER. *Formation and digenesis of inorganic Ca-Mg carbonates in the lacustrine environment*. Naturwissenschaften. **59** , 1972, 158-164.
24. MURPHY J., and J. P. RILEY, *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*. Analytica chemical acta. **27**, 1962, 31-36.
25. NEAL C., H. P. JARVIE, R. J. WILLIAMS, M. NEAL, H. WICKHAM, L. HILL, *Phosphorus calcium carbonate saturation relationships in a lowland chalk river impacted by sewage inputs and phosphorus remediation: an assessment of phosphorus self-cleansing mechanisms in natural waters*. The Science of the Total Environment, **282-283**, 2002, 295-310
26. NEAL C., *The potential for phosphorus pollution remediation by calcite precipitation in UK freshwaters*. Hydrology and Earth sciences, **5(1)**, 2001, 119-131.
27. PREISINGER A., *Sediments*. In: Löffler H. (eds) Neusiedlersee: The Limnology of a Shallow Lake in Central Europe. Monographiae Biologicae, **vol 37**. Springer, Dordrecht. 1979.
28. RUBAN, V. , J. F. L.-SANCHEZ, P. PARDO, G. RAURET, H. MUNTAU AND PH. QUEVAUVILLER, *Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment*. J. Environ. Monit., **1**, 1999, 51-56.
29. RUIZ R. G., G. PARRA , F. GUERRERO & J. LUCENA, *Sedimentation of phosphorus fractions and temporal variation in the C:P ratio in La Concepción reservoir, southern Spain*, New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research, **35:4**, 2001, 711-723.
30. RUTTENBERG K., *Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments*. Oceanology and Limnology, **37(7)**, 1992, 1460-1482.
31. SCHUPP D. H., *An ecological classification of Minnesota lakes with associated fish communities*. Minnesota Department of Natural Resources Investigational **Report 417**, St. Paul. 1992.
32. SELIG, U., HUEBENER, T., & MICHALIK, M., *Dissolved and particulate phosphorus forms in a eutrophic shallow lake*. Aquatic Sciences, **64(1)**, 2002, 97-105.

33. SHARPLEY A.N., P.J.A. KLEINMAN, R.W. MCDOWELL, M. GITAU, AND R.B. BRYANT, *Modeling phosphorus transport in agricultural watersheds: Processes and possibilities*. Journal of Soil and Water Conservation ,**57(6)**, 2002, 425-439.
34. SILVA, I. S. DA, 2009: *Chemical Fractionation of Phosphorus in Bottom Sediments from the Tietê- Pinheiros- Billings River System, São Paulo*. TERRÆ **6(1)**:52-58.
35. SØNDERGAARD M., J. P. JENSEN and E. JEPPESEN, *Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes*. Hydrobiologia **506–509**, 2003, 135–145.
36. STABEL H.-H. , *Calcite precipitation in Lake Constance: Chemical equilibrium, sedimentation, and nucleation by algae*.Limnol. Oceanogr., **31(5)**1986, 1081-1093.
37. STUMM, WERNER., AND MORGAN, JAMES J.,*Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, Book, **6th edition**. John Wiley & Sons.Chicago, 2012.
38. VALLEY R. D., T. K. CROSS, P. RADOMSKI, *The role of submersed aquatic vegetation as habitat for fish in Minnesota lakes, including the implications of non-native plant invasions and their management*. Minnesota Department of Natural Resources Special **Publication 160**. 2004.
39. ZHU G.W., QIN B.Q., ZHANG L. AND LUO L.C.,*Geochemical Forms of phosphorus in Sediments of Three Large, Shallow Lakes of China*.Pedosphere**16(6)**, 2006, 726-73.