

تقدير تراكيز بعض العناصر الثقيلة في الرسوبيات السفلية لميناء الزاوية النفطي

الزاوية - ليبيا

- 1 عبد الغني أحمد راشد 2. جمعة المنصوري تنتوش 3. فطيم ابراهيم التركي
1. المعهد العالي للعلوم التقنية والفنية - سوق الخميس امسجل.
2. المعهد العالي للعلوم التقنية والفنية - الزهراء.
3. مركز بحوث الأحياء البحرية.

المستخلص

إن الهدف من الدراسة الحالية هو تقييم تلوث رسوبيات ميناء الزاوية النفطي بمدينة الزاوية خلال سنة 2020 فقد تم تجميع 12 عينة رسوبية والتي تمثل كامل منطقة الدراسة وحلت بجهاز الامتصاص الذري (AAS) لأربعة عناصر ثقيلة وهي الحديد والمنجنيز والكروم والنيكل. وتراوحت تراكيزات العناصر الثقيلة للعينات المدروسة من (957.5 : 2771.5 بمتوسط 1612.5 ppm) للحديد و(15.63 : 89.5 بمتوسط 50.71 ppm) للمنجنيز و (35.25 : 102.5 بمتوسط 67.86 ppm) للكروم و(44.81 : 149.62 بمتوسط 101.62 ppm) للنيكل. دليل عامل الإغناء (EF) استعمل لتقرير مستوى تلوث الراسب في منطقة الدراسة ، وجاءت النتائج توضح أن منطقة الدراسة غير ملوثة بعنصر المنجنيز وكل المواقع كانت بدون إغناء ($EF < 10$) وأما عنصر النيكل فإن كل المواقع لها إغناء متوسط ($10 < EF < 100$) بينما عنصر الكروم فكانت أغلب المواقع لها إغناء متوسط ($10 < EF < 100$) باستثناء الموقع رقم (5) الذي سجل إغناء عالياً جداً ($EF > 100$). بينما النتائج المتحصل عليها لتحري دليل حمل التلوث (PLI) بمنطقة الدراسة كانت كل عينات الرواسب تقع ضمن المصطلح الثاني (عامل تلوث معتدل). تم حساب مؤشر التراكم الجيولوجي (Igeo) لجميع العناصر الثقيلة التي تم دراستها. وجاءت النتائج لتوضح أن منطقة الدراسة غير ملوثة بعنصر الحديد والمنجنيز ، والعينات (100 %) تقع ضمن الصنف (0) (Unpolluted). وكذلك أغلب العينات غير ملوثة بعنصر الكروم والنيكل باستثناء ثلاث عينات (2, 5 and 12) لعنصر الكروم وأربع عينات (5, 6, 7 and 8) لعنصر النيكل والتي تقع ضمن الصنف الاول (1) غير ملوث الى ملوث باعتدال (From un polluted to moderately polluted).

المقدمة: Introduction

أصبح تلوث البيئة المائية بالعناصر الثقيلة من المشكلات المهمة في جميع أنحاء العالم خلال السنوات الأخيرة لأن معظمها لها تأثيرات سامة على الكائنات الحية، وبعضها ضار حتى في تراكيزه الواطئة وتمثل ملوثات بيئية خطيرة كونها غير قابلة للتحلل ، لذا تبقى بشكل عالق أو ذائب جزئياً في عمود الماء، وتتدخل جسم الكائن الحي عن طريق الغذاء، أو الهواء أو المياه الملوثة، وتتراكم فيه بمرور الوقت مسببة أضراراً مختلفة للكائن الحي [4] وهي توجد إما بشكل ذائب أو مرتبط مع الجزيئات العالقة في عمود الماء ، والتي تشمل دقائق طينية وغرينية أو مركبات السليكا ، أو أجزاء حية كالمحار والهائمات النباتية والحيوانية والبكتيريا والفطريات، أو إنها تكون مترسبة في طبقات الرواسب ناتجة بفعل الإنسان، أو عبارة عن بقايا نباتية وحيوانية [2] وعادة ما يتم رصد تراكيز هذه العناصر من خلال قياس تراكيزها في الرواسب والمياه والأحياء المائية، إذ تعد الرواسب أدلة جيدة لتلوث البيئة المائية بالعناصر الثقيلة، إذ أنها تمثل المتسلم النهائي لهذه الملوثات من الماء ، أو من الأحياء والمجمع الرئيسي والنهائي لما يحمله الماء من مشتقات طبيعية ومخلفات الكائنات الحية والفضلات المنزلية والصناعية والزراعية [9] .

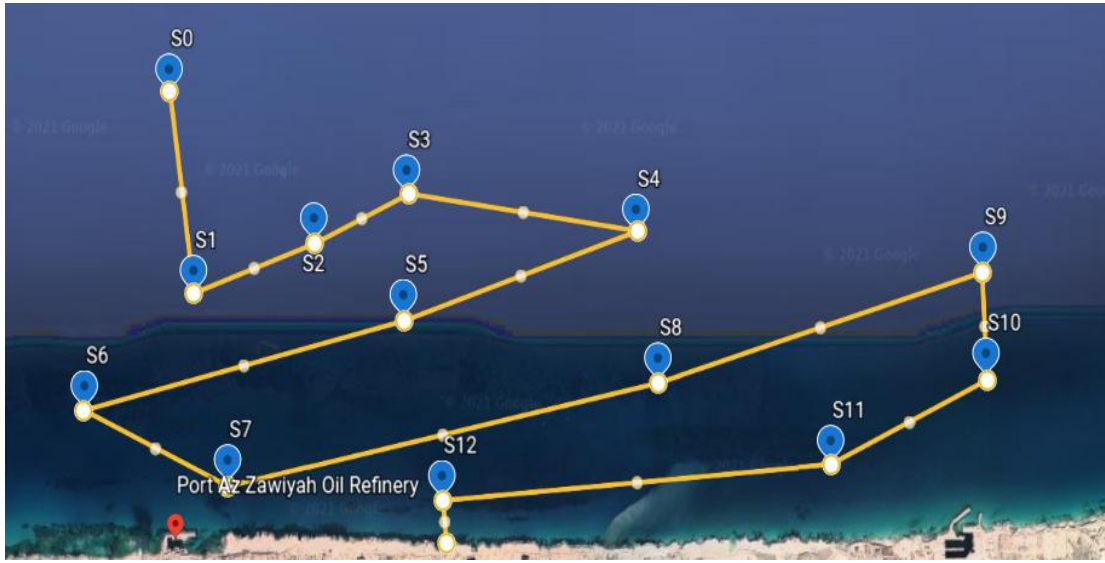
تصنف العناصر الثقيلة طبقاً لأوصافها التراكمية في البيئة، ولأثارها السمية ضمن مجموعة الجزيئات السامة الثابتة (persistent toxic substances) وتعد من أهم الملوثات اللاعضوية في المواني بسبب تأثيراتها السمية المباشرة في الإنسان وتراكمها الحيوي في الكائنات البحرية.

يهدف هذا البحث الى قياس تراكيز أربعة عناصر ثقيلة (Fe, Mn, Cr and Ni) في الرواسب البحرية لميناء الزاوية النفطي لتقييم مدى تلوثه بهذه العناصر عن طريق مقارنة التراكيز مع بعض المحددات الليبية والعالمية .

منطقة الدراسة:- Area of Study

تقع محطة مصفاة ميناء الزاوية النفطي في شمال غرب ليبيا غرب مدينة الزاوية على البحر الأبيض المتوسط. عند (32.803714 N) شمالاً و (12.688911 E) درجة شرقاً. يتم تشغيل محطة الزاوية النفطية من قبل (ARC) ، ويتكون ميناء المصفاة من عوامة رباط واحدة بعمق 27 متراً لاستيعاب السفن حتى 100000 طن، وعمق 30 متراً لاستيعاب السفن حتى 140

ألف طن، وعمق 23 متراً لاستيعاب 5000 إلى 20000 طن من المنتجات للتحميل والتفريغ. تتكون المحطة من ثلاثة أرصفة تقع شمال شرق المصفاة في المتوسط ، تقوم أكثر من 200 ناقلة نفط بالاتصال بالمحطة سنوياً، ويتم بالمصفاة العمل على تصفية النفط الخام وإنتاج المشتقات النفطية والزيوت المعدنية، إضافة إلى تصدير النفط الخام عن طريق الميناء النفطي، واستيراد جزء من الاحتياجات النفطية للسوق المحلي .



شكل رقم (1): خريطة لمنطقة الدراسة (ميناء الزاوية لتكرير النفط) صورة من الاقمار الصناعية (جوجل 2012).

Materials and Methods

مواد وطرق البحث:-

Sampling Locations

مواقع العينات :-

خلال شهر أغسطس لسنة 2020 ، وبالتعاون مع إدارة العمليات البحرية بشركة مصفاة الزاوية النفطي تم توفير الإمكانات البحرية من فريق البحارة والغطاسين ومستلزمات الغطس وجمع حوالي كيلو جرام من العينات الرسوبية لكل موقع من (12) موقع مختارة ، وتم اختيار هذه المواقع بخطوط كنتورية متوازية تغطي مناطق محطات الربط الأولى والثانية والثالثة (المرسى) وتم ترميزها من (S1 - S12) كما هم موضح بالشكل رقم (1)، وتحديدتها في صورة إحداثيات باستخدام نظام الإحداثيات العالمي لتحديد المواقع (GPS) ، يجيد استقبال الإشارة من ثلاثة أقمار صناعية على الأقل، وذلك بهدف تحديد المواقع بدقة كافية وفقا لخطوط العرض والطول والعمق والمسافة بين الموقع والموقع الذي يليه كما هو موضح بالجدول رقم (1).

تحضير العينات :- Preparation of samples

أخذت العينات من القاع باستعمال ملعقة بلاستيكية لتفادي أي تلوث بالمعادن ، ووضعت في أكياس بلاستيكية (polyethylene) وأقفلت بعد كتابة تاريخ الجمع والمكان لكل عينة، وحفظت في براد بالمختبر في درجة (-4C) وظلت مجمدة حتى موعد التحليل. تركت العينات للتجفيف في الهواء في أطباق (Petri) في درجة حرارة الغرفة في مختبر مركز بحوث علوم الأحياء البحرية بتاجوراء، ثم غربلت بغرابيل استيل معدنية مقاومة للصدأ لإزالة الحصى وأجزاء الأصداف، وأي بقايا حيوانية كبيرة الحجم. قسمت العينات إلى مجموعتين لكل موقع، المجموعة الأولى أخضعت للتحليل الميكانيكي طبقاً للطريقة (Folk) [7]. بينما طحنت المجموعة الثانية في مدق هاون وأعيد تجفيفها عند درجة حرارة (105C°) لمدة 4 ساعات حتى ثبات الوزن، ثم بردت وحفظت في قنينات بلاستيكية معتمة ومحكمة الإغلاق لمنع امتصاص الرطوبة لتحليل كل من الكربون العضوي الكلي والهضم لغرض تحديد تركيز العناصر الثقيلة.

تحليل عينات الرواسب البحرية:- Analysis of the marine sediment samples

الرسوبيات مزيج معقد لمكونات مختلفة: طين معدني وألمينا سيليكات، أكاسيد الحديد والمنجنيز والألمنيوم، مواد عضوية جزئية، غير عضوية (هيدروكسيدات وكربونات وكبريتات وفوسفات و سيليكات)، وهي تمتلك مساحة سطحية كبيرة تؤمن من خلالها مواقع ارتباط عديدة لامتصاص العناصر المعدنية، ولذلك يوجد عدد من الآليات المسؤولة عن ارتباط العناصر المعدنية في وجود الأكسجين في الرسوبيات وهي :

الترسيب المشترك مع أكاسيد الحديد والمنجنيز والكربونات - الامتصاص وتبادل الشحنات مع أكاسيد الحديد والمنجنيز والمواد الدبالية والطين - الارتباط العضوي المعدني مع المواد الدبالية - الاندماج مع البنية البلورية للطين والألمينا سيليكات. وفي عدم وجود الأكسجين فتكون عملية ترسيب العناصر على شكل كبريتات هي المسيطرة بسبب عملية الأيونات السالبة $(SO_4)^{2+}$ إلى أيون الكبريت $(S)^{2+}$ والتي ترتبط مع الأيونات المعدنية.

التحليل الحجمي للرسوبيات Grain size analysis

حوالي 25 جراماً من العينة المجففة خضعت للتحليل الميكانيكي طبقاً لطريقة الوصف (Folk) [7]. وزن عينة الراسب وتفكيك الكتل بالأصابع وإضافة (0.01N Sodium oxalate) ثم النخل خلال أربعة مناخل (63µ) على الهزاز الكهربائي لمدة 15 دقيقة لفصل الرمل عن الغرين والطين. المناخل مرتبة من الأعلى إلى الأسفل كالتالي (-2, -1, 0, 1, 2, 3, 4) الذي يقابل (0.063, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2, 4) ملليمتر على التوالي.

من خلال النتائج المبينة في الجدول رقم (1) والشكل رقم (2) يتضح أن التحليل الحجمي لرسوبيات الميناء قد تميزت أغلب العينات بنسبة عالية من الرمل والتي تراوحت ما بين (45.49 : 100 %) بمتوسط حوالي (79.80 %). وكانت نصف العينات ذات نسبة عالية من الرمل الخشن والمتوسط بالموقع (1, 3, 4, 8, 9, 10) في حين سجلت عينة واحدة من الرمل الناعم بالموقع رقم (7) بينما نسبة الغرين الخشن سجلت بباقي العينات بالموقع (2, 5, 6, 11, 12) في حين نسبة الطين كانت قليلة جداً وسجلت فقط بالموقع (2, 3) بوسط الميناء.

جدول رقم (1) يوضح مواقع العينات والمسافات فيما بينها وأعماقها والتحليل الحجمي للرمل والصلت والطين والقوام.

Site no	Latitude (N)	longitude (E)	Dept (m)	Distance among sample (m)		Sand %	Silt %	Clay %	Nomenclature
1	32°48'18"	12°40'37"	-26.5	1 : 2	1075	100.0	0.00	0.00	Very Coarse sand
2	32°48'30"	12°40'45"	-35.2	2 : 3	870	55.26	44.50	0.24	Coarse silt
3	32°48'44"	12°41'23"	-34.0	3 : 4	1904	98.15	1.72	0.13	Medium sand
4	32°48'54"	12°41'53"	-33.0	4 : 5	2030	98.23	1.77	0.00	Medium sand
5	32°48'45"	12°43'05"	-24.5	5 : 6	2720	65.81	34.19	0.00	Coarse silt
6	32°48'25"	12°41'52"	-24.0	6 : 7	1307	45.49	54.51	0.00	Coarse silt
7	32°48'03"	12°40'11"	-15.0	7 : 8	3627	86.79	13.21	0.00	Fine sand
8	32°47'46"	12°40'56"	-21.0	8 : 9	2768	100.0	0.00	0.00	Very Coarse sand
9	32°48'10"	12°43'12"	-28.0	9 : 10	770	98.70	1.30	0.00	Coarse sand
10	32°48'36"	12°44'55"	-25.5	10:11	1420	99.80	0.20	0.00	Coarse sand
11	32°48'11"	12°44'56"	-11.0	11:12	3210	57.00	43.00	0.00	Coarse silt
12	32°47'51"	12°44'07"	-13.5			66.45	33.55	0.00	Coarse silt
Min			-11.0			45.49	0.00	0.00	
Max			-35.2			100.0	54.51	0.24	
Aver			-24.3			79.80	19.15	0.03	

نسبة الكربون العضوي الكلي: - (TOC %) Present of Total organic carbon
حوالي 3 جرام من العينة المجففة خضعت للتحليل لقياس (TOC %) طبقا لطريقة الوصف
من قبل (Gaudette and Flight) [8] . وهذه الطريقة أكسدة حرارية لعينة الراسب المطحونة
المجففة وضعت في دورق (500ml) ثم أضيف حمض الكبريتيك (20ml H₂SO₄) المركز و
(10ml potassium dichromate K₂Cr₂O₇) مع التحريك اللطيف لمدة دقيقة واحدة تقريبا،
وبعد 30 دقيقة أضيفت (200ml) ماء مقطر للمحلول وإضافة حمض الفوسفوريك (10ml)
85% . H₃PO₄ و 15 قطرة من دليل داي فانيلين (diphenylamine) ومعايرة خلفية للفائض
من كرومات البوتاسيوم (K₂Cr₂O₇) باستعمال محلول كبريتات الأمونيوم الحديدية (Ferrous
ammonium sulphate) ثم حساب نسبة الكربون العضوي الكلي حسب المعادلة الآتية:

$$\% TOC = 3.951 / g (1 - T / S)$$

حيث:-

(G) weight of sample (gm)	وزن العينة بالجرام
(T) ferrous ammonium sulphate	حجم كبريتات الأمونيوم الحديدية
(s) Blank	الشاهد

من خلال النتائج المبينة في الجدول رقم (2) والشكل رقم (2) تراوحت نسبة الكربون
العضوي الكلي للعينات المدروسة من (0.15 : 0.034 %) مستوى التركيز الأدنى كان
بالمواقع (5 , 9 , 11) هذه النسبة المئوية المنخفضة كانت بسبب تركيب الرواسب في هذه
المنطقة التي كان رملها خشناً بشكل رئيسي لعدم احتفاظ الرمل بالمادة العضوية. بينما باقي
العينات احتوت على نسبة معتدلة من الكربون العضوي، هذه النسب المئوية المعتدلة كانت بسبب
تركيب الرواسب، هذه العينات التي كانت من الرمل المتوسط والرفيع بشكل رئيسي، وبسبب تميزها
بنسبة عالية من الغرين وارتباطها بالمادة العضوية. حيث تزيد المادة العضوية بنقصان الحجم
الحبيبي ، ونسبت ذلك إلى الطين، وبالتالي جزيئات الرواسب الرفيعة تزود وتكثف الملوثات أكثر
من الجزيئات الخشنة. وصرح (Zhang) [15] بأن المسألة العضوية تزيد بنقصان حجم الحبوب
ونسبت هذه إلى العمل الوقائي للغرين. الرواسب بالجزيئات الرفيعة تزود مناطق سطحية أفضل



للملوثات للتكثيف من تلك الجزيئات الخشنة [1]. وهذا يعني أن الكربون العضوي الكلي يميل إلى الترسيب في القوام الرفيع بدل القوام الخشن ويزيد من تراكم المعادن الثقيلة مثل الكاديوم والرصاص والنيكل والكروم والمنجنيز. وعادة أن المادة العضوية تلعب دوراً رئيسياً في تراكم المعادن الثقيلة وربما تشكل روابط بالمعادن.

تركيز العناصر الثقيلة:- Concentration Total Heavy Metals

المعادن الثقيلة حللت طبقاً لطريقة (Oregioni and Aston) [13]، حوالي 0.2 جرام من كل عينة وضعت بأنبوب الهضم ويضاف (10ml) من خليط من ثلاثة أحماض (Hydrofluoric, Nitric and Perchloric acids) بنسبة (6 : 4 : 1) على التوالي وتترك في جو الغرفة لمدة ساعة، توضع أنابيب للهضم على حمام مائي لمدة 3 ساعات، بعد ذلك تبرد العينات في جو المختبر ويكمل الحجم إلى (25ml) بحامض (1N-HCl) ثم ترشح العينات، وفي حالة عدم اكتمال الهضم لبعض العينات تضاف إليها (10m) من (1N-HCl) وتترك ثلاث ساعات على حمام مائي مرة أخرى وتعاد العملية الأولى ويتم ترشيح العينات المهضومة، وتصبح جاهزة للتحليل. يحضر المحلول الشاهد بوضع (10m) من مخلوط الأحماض الأولى الثلاثة، ثم تسخن على حمام مائي لمدة ثلاث ساعات، ويبرد ويكمل الحجم إلى (25ml) من (1N-HCl). وتم تحليل العناصر الثقيلة باستعمال جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption (AAS Spectrophotometer) موديل شيمادزو Shimadzu model (6800) في مختبر مركز بحوث علوم الأحياء البحرية بتاجوراء، وكان تركيز العناصر الثقيلة بالجزء في المليون (ppm) وتم حسابه من المعادلة الآتية:

$$\text{concentration } (\mu\text{gl}^{-1}) = (25/W) \times \mu\text{gml}^{-1}$$

25	final volume of each digested sample.
W	dry weight of digested sample.
μgl^{-1}	concentration of each metal in the resulting solution measured

1- الحديد:- (Iron)

يعتبر الحديد (Fe) ثاني عنصر وفرة في الطبيعة بعد الألومنيوم ويشكل حوالي (5%) من وزن القشرة الأرضية عنصر نشط كيميائياً، ولهذا لا يوجد حرماً بالطبيعة ويتواجد في صورة مركبات تشمل خامات الحديد. ويدخل الحديد طبيعياً إلى البيئة عن طريق التعرية ويلوث البيئة المائية من

خلال النشاطات البشرية مثل المعالجة المعدنية، مياه الصرف الصحي، وتآكل الحديد والفلوذا. وبصورة عامة يعتمد ترسيب (Fe) وأكسدته على بعض العوامل الكيميائية مثل (PH) ودرجة الحرارة. والحديد لا يشكل تهديداً خطيراً للكائنات الحية البحرية.

من خلال النتائج المبينة في الجدول رقم (2) تراوح تركيز الحديد من (957.5 : 2771 بمتوسط 1612.5 ppm)، أدنى قيمة للحديد سجلت بالجزء الشمالي الشرقي للميناء (957.5ppm)، بالموقع رقم (9) التي تكاد تكون خارج الميناء وبعيدا عن مصادر التلوث. النسبة المنخفضة بسبب المحتوى العالي من الرمل الخشن جدا (98.70%) والنسبة المنخفضة للكربون العضوي الكلي (TOC) التي سجلت أدنى قيمة حيث كانت (0.16%). أي أن هناك ارتباطاً إيجابياً للكربون العضوي الكلي مع الغرين والطين وبعض العناصر الثقيلة، وهذا يعني أن الكربون العضوي الكلي يميل إلى الترسيب في القوام الرفيع بدل القوام الخشن. بينما أعلى قيمة سجلت بالجزء الغربي للميناء (2771 ppm) بالموقع (1) وكذلك الموقعان (6, 7) في الجزء الغربي للميناء هذان الموقعان قريبان من منصة التفريغ (3)، بالإضافة الى الموقع رقم (10) بالجزء الشرقي والقريب من منصة التفريغ رقم (2). هذه التركيزات العالية بسبب نشاطات الميناء وتآكل بعض المنشآت المحتوية على الحديد والتي تطرح بالقرب من هذه المواقع والتي تسبب في زيادة معدلات ترسيب الحديد على صورة كبريتيد الحديدوز بفعل البكتريا الذي يؤدي الى زيادة معدلات تكون كبريتيد الهيدروجين، بينما باقي المواقع ذات تركيزات متوسطة.

2- المنجنيز (Manganese)

المنجنيز (Mn) يدخل طبيعياً إلى البيئة عن طريق تعرية الصخور، ويلوث البيئة المائية من خلال النشاطات البشرية، وهو أحد العناصر الأكثر نشاطاً وانتقالاً في البيئة المائية، وهو عنصر ذو سمية منخفضة، ويعتبر ساماً للأحياء المائية إذا تجاوز تركيزه (0.1mg l^{-1}) بحسب مواصفات المجلس الكندي لحماية البيئة [3] ، كما تعد أكاسيد المنجنيز والحديد غنية بمعادن الأثر في الرواسب المائية، وتذوّب بسرعة وتطلق عناصر الأثر المرتبطة إلى المياه الغدقة ذات (PH) المنخفض.

من خلال النتائج المبينة في الجدول رقم (2) تراوح تركيز المنجنيز من (15.63 : 89.5 بمتوسط 50.71 ppm)، أدنى قيمة للمنجنيز سجلت بالجزء الغربي للميناء (15.63 ppm) بالموقع رقم (6) والتي تكاد أن تكون خارج الميناء وبعيدا عن مصادر التلوث. بينما أعلى قيمة سجلت بوسط الجزء الجنوبي لمدخل الميناء بالموقعين (7, 12) (85.62, 89.5 ppm) على التوالي. هذه التركيزات العالية بسبب نشاطات الميناء وتآكل بعض المنشآت المحتوية على المنجنيز والتي تطرح بالقرب من مدخل الميناء.

3- النيكل (Nickel)

النيكل (Ni) يصنف ضمن ملوثات المدى الطويل بالنبات أو الحيوان ويعد (Ni) من العناصر السامة عند التركيزات المرتفعة في الماء للعديد من الأحياء البحرية المجهرية، ويمكن أن تعاني الأحياء البحرية المجهرية من هبوط النمو بسبب التركيز العالي للنيكل، لكنها تكتسب مقاومة ضد النيكل بعد فترة و تسبب أنواعاً مختلفة من السرطان على المواقع المختلفة ضمن أجسام الأحياء وخاصة التي تعيش قرب مخارج مياه الصرف الصحي.

النيكل عنصر انتقالي - عكس الحديد- أبيض فضي صلب نسبيا لا يتأثر بالهواء الجوي في درجات الحرارة العادية، ويحترق في الأكسجين مكوناً أكسيد النيكل، ويطلق به الحديد حماية له من الصدأ، ويستخدم في صناعة الأواني والسبائك والطائرات والأسلحة الحربية. ومن أهم أشكال عنصر Ni (الخمات) وجوده في مياه الرسوبيات نترات النيكل (Ni^{2+}) وكبريتيد النيكل (Ni S) وكلوريد النيكل ($Ni Cl^+$) ورابع كربونيل النيكل ($Ni SO_4$) وغيرها. النيكل (Ni) سلوكه في البيئة المائية محكوم بردّ الفعل بكل من النوع القابل للذوبان والمادة الجزيئية، فعلى سبيل المثال يتم امتصاصه مباشرة في الجزيئات مثل الطين؛ وامتصاصه مع هيدروكسيد الحديد والمنغنيز ، وفي تكوين مركبات مخلبية بالجزيئات العضوية ، لذ فقوام الراسب يؤثر على توزيع (Ni).

من خلال النتائج المبينة في الجدول رقم (2) تراوح تركيز النيكل من (44.81 : 149.62 بمتوسط 101.62 ppm)، أدنى قيمة للنيكل سجلت بالجزء الشمالي الغربي للميناء (44.81ppm)، بالموقع رقم (1) التي تكاد تكون خارج الميناء وبعيدا عن مصادر التلوث. النسبة المنخفضة بسبب المحتوى العالي من الرمل الخشن جدا (100%) والنسبة المنخفضة

للكربون العضوي الكلي (TOC) والتي سجلت أدنى قيمة حيث كانت (0.027%). أي أن هناك ارتباطاً إيجابياً للكربون العضوي الكلي مع الغرين والطين وبعض العناصر الثقيلة، وهذا يعني أن الكربون العضوي الكلي يميل إلى الترسيب في القوام الرفيع بدل القوام الخشن. بينما أعلى قيمة سجلت بالجزء الغربي للميناء بالموقعين (7, 12) والقريبين لمدخل الميناء (85.62, 89.5 ppm) على التوالي. وهذه التركيزات المرتفعة قد تنسب إلى تأثير الميناء بعدة نشاطات مختلفة مثل مخلفات السفن ومراسي الصيد، وورش صيانة الزوارق، فمن المعروف أن عناصر (Ni ، Cr) منتجات تستعمل طلاء ضد تآكل منتجات (Fe).

4- الكروم (Chromium)

لا تعتمد خواص العناصر المعدنية كالحركة والفاعلية والسمية على تراكيزها الكلية فقط، بل أيضاً على أشكال وجودها في البيئة وارتباطاتها الفيزيوكيميائية، فعنصر الكروم مثلاً يكون ضرورياً لعمليات الاستقلاب عندما يكون بالشكل (Cr^{3+}) بينما يكون شديد السمية عندما يكون على شكل (Cr^{6+}) وهذا يتأثر بشروط بيئية متغيرة مثل الملوحة و (pH) و الهيدروكسيدات المعدنية، والكروم وفي البيئات المائية يكون على صورة (Cr^{3+}) غير قابل للذوبان بالدرجة الأولى وفي شكل قابل للذوبان (Cr^{6+}) وفي النهاية سيتحول إلى (Cr^{3+}).

من خلال النتائج المبينة في الجدول رقم (2) تتراوح تركيز الكروم من (35.25 : 102.5 ppm) ، أدنى قيمة للكروم سجلت بالجزء الشمالي الشرقي للميناء (35.25 ppm) ، بالموقع رقم (9) والتي تكاد تكون خارج الميناء وبعيدا عن مصادر التلوث. النسبة المنخفضة بسبب المحتوى العالي من الرمل الخشن جدا (98.70 %) والنسبة المنخفضة للكربون العضوي الكلي والتي سجلت أدنى قيمة (0.016 %). أي أن هناك ارتباطاً إيجابياً للكربون العضوي الكلي مع الغرين والطين وبعض العناصر الثقيلة ، وهذا يعني أن الكربون العضوي الكلي يميل إلى الترسيب في القوام الرفيع بدل القوام الخشن. بينما أعلى قيمة سجلت بالجزء الغربي للميناء بالموقعين (2, 12) والقريبين لمدخل الميناء (102.5, 92.50 ppm) على التوالي. وهذه التركيزات المرتفعة قد تنسب إلى الكميات الكبيرة من المخلفات الصناعية المحتوية

على الكروم والنتيجة عن حركة وصيانة السفن والمراكب المقامة داخل الميناء والتي تقوم بتصريف المخلفات في جزئه الغربي.

جدول رقم(2): يوضح العمق و(%)TOC وتركيز الحديد والمنجنيز والكروم والنيكل بميناء مصفاة الزاوية.

Site no	Latitude N (°)	longitude E (°)	Depth (m)	TOC %	Fe ppm	Mn ppm	Cr ppm	Ni ppm
1	32°48'18"	12°40'37"	26.5	0.027	2771.5	43.12	54.19	44.81
2	32°48'30"	12°40'45"	35.2	0.031	1217.5	33.94	102.5	90.44
3	32°48'44"	12°41'23"	34	0.025	1069.9	31.25	68.31	85.00
4	32°48'54"	12°41'53"	33	0.027	1243.7	52.12	81.37	103.25
5	32°48'45"	12°43'05"	24.5	0.015	962.6	40.00	92.13	108.00
6	32°48'25"	12°41'52"	24	0.032	2342.5	15.63	67.94	149.62
7	32°48'03"	12°40'11"	15	0.024	2282.5	85.62	47.00	140.62
8	32°47'46"	12°40'56"	21	0.032	1290.0	43.12	53.06	115.19
9	32°48'10"	12°43'12"	28	0.016	957.5	35.19	35.25	104.25
10	32°48'36"	12°44'55"	25.5	0.034	1783.0	68.31	69.06	106.94
11	32°48'11"	12°44'56"	11	0.018	1269.2	67.06	48.94	98.31
12	32°47'51"	12°44'07"	13.5	0.032	1655.9	89.5	92.50	81.75
Min				0.015	957.5	15.63	35.25	44.81
Max				0.034	2771.5	89.5	102.5	149.62
Aver				0.026	1612.5	50.71	67.86	101.62

لتقييم التلوث المعدني الثقيل في منطقة الدراسة طبقت المعايير التالية:

1- دليل التراكم الجيولوجي (Igeo) Geoaccumulation index

تم حساب مؤشر التراكم الجيولوجي للمعادن التي تم تحليلها طبقا لطريقة (Müller)

[11] من أجل تقييم تلوث المعادن في الرواسب، ومقارنة التركيزات الحالية بمستويات ما قبل

التلوث حسب تصنيف (Müller) [12] كما هو موضح بالجدول رقم (3) ومن ثم توضيح مدى التلوث بالمعادن الثقيلة المرتبط بالرواسب ويمكن حسابه من المعادلة التالية:

$$I_{geo} = \log_2 [C_x / (1.5B_x)]$$

حيث:-

C_x = تركيز العنصر في الراسب the measured concentration of the examined metal x in the sediment

B_x = تركيز العنصر في الأرض the geochemical background concentration of the metal x

1.5 = (Factor) the background matrix correlation factor due to lithogenic effects

جدول رقم (3) : تصنيف مولر لدليل التراكم الجيولوجي

I_{geo}	C_s	Quality of sediment	نوعية الراسب
≤ 0	0	Unpolluted	غير ملوث
0-1	1	From un polluted to moderately polluted	غير ملوث إلى ملوث باعتدال
1-2	2	Moderately polluted	ملوث باعتدال
2-3	3	From moderately to strongly polluted	ملوث باعتدال إلى ملوث بقوة
3-4	4	Strongly polluted	ملوث بقوة
4-5	5	From strongly to extremely	ملوث بقوة إلى ملوث جدا
> 5	6	Extremely pollute	ملوث جدا

من خلال الجدول رقم (4) يتضح أن منطقة الدراسة غير ملوثة بعنصري الحديد والمنجنيز والعينات (100 %) تقع ضمن الصنف (0) (Unpolluted)، وكذلك أغلب العينات غير ملوثة بعنصري الكروم والنيكل باستثناء ثلاث عينات (2, 5 and 12) لعنصر الكروم وأربع عينات (5, 6, 7 and 8) لعنصر النيكل، والتي تقع ضمن الصنف الأول (1) غير ملوث إلى ملوث باعتدال (From un polluted to moderately polluted)، هذه النتيجة تشير إلى وجود تلوث قليل بالكروم والنيكل بمنطقة الدراسة.

عموما، هذه القيم الملوثة بعنصري الكروم والنيكل قد تنسب إلى نشاطات طلاء السفن، بالإضافة إلى مصادر التلوث الأخرى.

جدول رقم (4): يبين دليل التراكم الجيولوجي (Igeo) بالرواسب السطحية في ميناء مصفاة الزاوية النفطي.

St	Igeo - Fe		Igeo - Mn		Igeo - Cr		Igeo - Ni	
1	-4.7	Unpolluted	-4.6	Unpolluted	-0.5	Unpolluted	-1.25	Unpolluted
2	-5.9	Unpolluted	-5.0	Unpolluted	0.4	From un polluted to moderately polluted	-0.24	Unpolluted
3	-6.1	Unpolluted	-5.1	Unpolluted	-0.1	Unpolluted	-0.34	Unpolluted
4	-5.8	Unpolluted	-4.4	Unpolluted	0.1	Unpolluted	-0.04	Unpolluted
5	-6.2	Unpolluted	-4.7	Unpolluted	0.3	From un polluted to moderately polluted	0.02	From un polluted to moderately polluted
6	-4.9	Unpolluted	-6.2	Unpolluted	-0.1	Unpolluted	0.49	From un polluted to moderately polluted
7	-5.0	Unpolluted	-3.6	Unpolluted	-0.6	Unpolluted	0.40	From un polluted to moderately polluted
8	-5.8	Unpolluted	-4.6	Unpolluted	-0.5	Unpolluted	0.11	From un polluted to moderately polluted
9	-6.2	Unpolluted	-4.9	Unpolluted	-1.1	Unpolluted	-0.03	Unpolluted
10	-5.3	Unpolluted	-3.9	Unpolluted	-0.1	Unpolluted	0.01	Unpolluted
11	-5.8	Unpolluted	-4.1	Unpolluted	-0.6	Unpolluted	-0.12	Unpolluted
12	-5.4	Unpolluted	-3.5	Unpolluted	0.3	From un polluted to moderately polluted	-0.34	Unpolluted

2- معامل التغذية (عامل إثراء المعادن) (EF) Enrichment factor

في الدراسة الحالية لم يتم تحليل تركيز عنصر الألومونيم في الرواسب البحرية، وبدلاً من ذلك تم استخدام عنصر الحديد لحساب عامل التغذية (عامل إثراء المعادن)، الحديد عنصر وفير في بنية المعادن الطينية ويرتبط بأسطح الجسيمات كطلاء (أكسيد الحديد)، الحديد في الرواسب ناتج بشكل طبيعي من عمليات التجوية الطبيعية، وقد تم استخدامه على نطاق واسع لتقييم تراكيز المعادن من أجل تقليل تأثير حجم حبيبات الجسيمات على سبيل المثال استخدم العديد من المؤلفين الحديد بنجاح لتقييم ملوثات المعادن الثقيلة [6] ؛ [10] .

وطبقاً لـ (Ergin) [5] تم حساب عامل إثراء المعادن (EF) باستخدام المعادلة الآتية :

(Metal / Fe) sample

$$E_f = \frac{\text{Concentration of metal in sediment sample}}{\text{Background concentration of metal}}$$

(Metal / Fe) Background

حيث :-

MS =	Concentration of metal in sediment sample.	تركيز المعدن في عينة الراسب
FeS =	Percent of Fe in sediment sample.	نسبة الحديد في عينة الراسب
Mb =	Background concentration of metal.	تركيز المعدن في الأرض
Feb =	Background concentration of Fe.	تركيز الحديد في الأرض

وبالتالي يمكن تقسيم العناصر إلى ثلاث مجموعات رئيسية فيما يتعلق بعامل الإثراء المقابل لها:
بدون إغناء ($EF < 10$) - إغناء متوسط ($10 < EF < 100$) - إغناء عالٍ جدا ($EF > 100$).
جدول رقم (5): يبين عامل الإثراء (EF) بالرواسب السطحية في ميناء مصفاة الزاوية النفطي.

St	EF-Mn		EF-Cr		EF-Ni		PLI	
1	0.78	بدون إغناء	21.9	إغناء متوسط	11.6	إغناء متوسط	1.09	عامل تلوث معتدل
2	1.39	بدون إغناء	94.5	إغناء متوسط	53.4	إغناء متوسط	1.26	عامل تلوث معتدل
3	1.46	بدون إغناء	71.6	إغناء متوسط	57.0	إغناء متوسط	1.20	عامل تلوث معتدل
4	2.09	بدون إغناء	73.4	إغناء متوسط	59.6	إغناء متوسط	1.26	عامل تلوث معتدل
5	2.07	بدون إغناء	107.4	إغناء عالي جدا	80.6	إغناء متوسط	1.28	عامل تلوث معتدل
6	0.33	بدون إغناء	32.5	إغناء متوسط	45.9	إغناء متوسط	1.32	عامل تلوث معتدل
7	1.87	بدون إغناء	23.1	إغناء متوسط	44.2	إغناء متوسط	1.28	عامل تلوث معتدل
8	1.67	بدون إغناء	46.1	إغناء متوسط	64.1	إغناء متوسط	1.24	عامل تلوث معتدل
9	1.83	بدون إغناء	41.3	إغناء متوسط	78.2	إغناء متوسط	1.19	عامل تلوث معتدل
10	1.91	بدون إغناء	43.5	إغناء متوسط	43.1	إغناء متوسط	1.26	عامل تلوث معتدل
11	2.63	بدون إغناء	43.3	إغناء متوسط	55.6	إغناء متوسط	1.20	عامل تلوث معتدل
12	2.69	بدون إغناء	62.7	إغناء متوسط	35.3	إغناء متوسط	1.24	عامل تلوث معتدل

أظهرت النتائج الموضحة بالجدول رقم (5) أن كل المواقع كانت بدون إغناء بالنسبة لعنصر المنجنيز ($EF < 10$). وبالنسبة لعنصر النيكل كل المواقع كانت ذات إغناء متوسط ($10 > EF < 100$) بينما عنصر الكروم كانت أغلب المواقع ذات إغناء متوسط ($EF > 10$) (< 100) ، باستثناء الموقع رقم (5) سجلت إغناءً عالياً جداً ($EF > 100$) هذه النتيجة العالية تشير إلى وجود تلوث بالكروم.

3- دليل حمل التلوث: (PLI) Pollution load index

يمكن تقسيم العناصر إلى أربع مجموعات رئيسية فيما يتعلق بمؤشر حمل التلوث (PLI) والمقابل لها وفقاً لـ (Tomolison) [14] وهي كالآتي:
جدول رقم (6): يبين تصنيف توملسون فيما يتعلق بمؤشر حمل التلوث (PLI).

عامل تلوث منخفض	$CF < 1$
عامل تلوث معتدل	$1 < CF < 3$
عامل تلوث كبير	$3 < CF < 6$
عامل تلوث عالٍ جداً	$CF > 6$

وللتحقق من حالة التلوث في منطقة الدراسة تم حساب مؤشر حمل التلوث (PLI) وفقاً لـ (Tomolison) [14] باستخدام المعادلة التالية:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$$

حيث:

PLI =	Pollution load index	دليل حمل التلوث
CF =	Contamination factor which is equal to the concentration of the metal in sediment sample divided by its background concentration.	عامل التلوث الذي يساوي تركيز المعدن في عينة الراسب مقسوماً على تركيز الخلفية
N =	number of metals investigated.	العنصر المحلل

تم التحقق من حالة التلوث في منطقة الدراسة بحساب مؤشر حمل التلوث (PLI) والنتائج موضحة بالجدول رقم (5) والتي تبين أن كل عينات الرواسب تقع ضمن المصطلح الثاني (عامل تلوث معتدل).



References

1. **Adesuyi**, A. A., Ngwoke, M. O., Akinola, M. O., Njoku, K. L. and Jolaoso, A. O. (2016): Assessment of Physicochemical Characteristics of Sediment from Nwaja Creek, Niger Delta, Nigeria. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 4, 16-27. <http://dx.doi.org/10.4236/gep.2016.41002>.
2. **APHA** (American Public Helth Association) (1995). Standard methods for examination of water and wastewater, Washington, DC 20036, 1193P.
3. **CCREM**, 1987., Canadian Council of Ministers of the Environment, 1987.
4. **Duruibe**, J.O. ; Ogwuegbu, M.O.C. and Egwurugwu, J.N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *Internat. J. Phys. Sci.* 2(5):112-118.
5. **Ergin**, M., Saydam, C., Bastürk, ö., Erdem, E., and Yörük, R. (1991): Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern sea of Marmara. *Chemical Geology*, vol. 91, pp. 269-285.
6. **Feng**, H., Cochran, J. K., Liwiza, H., Brownawell, B., and Hischberg, D. J. (1998): Distribution of heavy metal and PCB contaminants in the sediments of an urban estuary: The Hudson River. *Marine Environmental Research*, vol. 45, pp. 69-88.
7. **Folk**, R. L. (1974): Petrography of sedimentary rocks. Univ. Texas, Hemphill, Austin, Tex., p.182.
8. **Gaudette**, H. E. and Flight, W. R. (1974): An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of sedimentary petrology*. 44 (1), 249-253.
9. **Kwon**, Y.T. & Lee, C.W. (2001). Sediment metal speciation for the ecological risk assessment. *Analytical Science*, 17: 1015-1016.
10. **Mucha**, A. P., Vasconcelos, M. T. S. D. and Bordalo, A. A. (2003): Macro benthic community in the Douro Estuary: relations with heavymetals and natural sediment characteristics. *Environmental Pollution*, 121,169–180.
11. **Müller**, G. (1979): Schwermrtalle in den sedimente des Rheins-Veränderungen seitt 1971. *umschan*, vol. 79, pp. 778-783.
12. **Müller**, G. (1981): Die Schwermetallbeastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chemical Zeitung*, vol. 105, pp. 157-164.
13. **Oregioni**, B., Aston, S. R. (1984): The determination of selected trace metals in marine sediments by flame atomic absorption spectrophotometry. IAEA, 244, *Monaco Laboratory Internal Report. UNEP, reference methods for marine pollution studies*, No. 38.
14. **Tomolison**, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., and Jerry, W. D. (1980): Metal accumulation rates in northwest Atlantic pelagic sediments. *Helgol Meeresunters*, vol. 33, pp. 535-
15. **Zhang**, W. G., Yu, L. Z., Lu, M., Simon, M. H. and Feng, H. (2007): Environ. Pollut., 147,238-244.