

## العوامل المؤثرة على توزيع الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في الرسوبيات الشاطئية لمدينة بانياس

الدكتور حازم كراوي \*

الدكتور سامر غدير \*\*

ولاء ابراهيم \*\*\*

(تاريخ الإيداع 24 / 9 / 2020 . قبل للنشر 23 / 12 / 2020)

### ملخص

تناول هذا البحث دراسة العوامل المؤثرة على توزيع الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (AHCs) لعينات رسوبية جُمعت فصلياً من خمسة مواقع مختلفة من شاطئ مدينة بانياس بين عامي 2015-2016. تراوحت التراكيز الكلية لهذه المركبات في الرسوبيات المدروسة بين (2387 - 11206 ng/g dw) سجلت أعلاها شتاءً وأدناها في الربيع. حُددت مصادر هذه المركبات في الرسوبيات المدروسة اعتماداً على القرائن العالمية (CPI) ومؤشرات التحلل الحيوي، والتي أكدت أن المصدر الرئيس للمركبات الأليفاتية ناتج عن النشاط البشري ومصادر البترولية. أظهرت العينات الرسوبية أربع نماذج رسوبية (رمال حصوية بنسبة ضئيلة، رمال حصوية والحصي)، كما بينت قيم معاملات الحجم الحبيبي للعينات المدروسة بشكل عام، أن الرسوبيات ذات حجم حبيبي متوسط وذات فرز سيء إلى معتدل وذات ميل سلبي وسلبي جداً وأخيراً مسطحة إلى متوسطة التفرطح ومفرطحة. تؤكد هذه المعطيات أن الترسيب حدث تحت تأثير ظروف طاقة معتدلة إلى عالية، وتتأثر بكل من طبيعة منطقة الترسيب وحركة التيارات البحرية والأمواج في المنطقة.

**الكلمات المفتاحية:** التلوث البحري، الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية، رسوبيات سطحية، تحاليل الحجم الحبيبي، المادة العضوية.

\*أستاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين اللاذقية - سورية  
\*\*أستاذ مساعد - قسم الجيولوجيا البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين اللاذقية - سورية  
\*\*\* طالبة ماجستير - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين اللاذقية - سورية

## The effective factors on the distribution of Aliphatic Hydrocarbons (AHCs) in costal sediments of Banias city

Dr. Hazem Krawi \*  
Dr. Samer Ghadeer\*\*  
Wlaa Ibrahim\*\*\*

(Received 20 / 11 / 2019 . Accepted 2 / 2 / 2020 )

### ABSTRACT

This research studied the aliphatic hydrocarbons distribution of sediment that are collected seasonally from several sites from Banias coast between April 2015 and January 2016. The total concentration of these compounds in the studied sediments ranged between 2387 and 11206 ng/g<sub>dw</sub>. The highest concentration were recorded in winter, while the lowest were in spring. The sources of these compounds also determined according to compositional indices as (CPI) in addition to indicators of biodegradation, which affirmed that the main source of aliphatic hydrocarbons (AHCs) is caused by the human activities and petroleum sources.

The sediment samples showed four sediment-sorting types and these are: Sand, Slightly gravelly sand, Gravelly sand, and Gravel. The statistical parameters studies clearly showed that the sediments in general are of medium grain size, poorly to medium sorted, negatively skewed and very negatively skewed and platykurtic to mesokurtic and leptokurtic. These parameters confirm that the sediments were deposited under moderate to high-energy conditions, which affected by both the deposition area nature in addition to the currents and waves movement in the area.

**Key words:** Marine pollution, Aliphatic hydrocarbons, Surface Sediments, Grain size analysis, Organic matter.

---

\*Assistant Professor, Department of Marine Chemistry, High Institute of Marine Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.

\*\* Assistant Professor, Department of Marine Geology ,High Institute of Marine Research, Tishreen University, Lattakia ,Syria.

\*\*\* Master, Student, Department of Marine Chemistry, High Institute of Marine Research, Tishreen University, Lattakia,

## مقدمة:

تُعد الفحوم الهيدروجينية من الملوثات الرئيسية في البيئة البحرية، حيث تُحدث خللاً في النظام البيئي من خلال انتشارها الواسع وسلوكها المعقد في البيئة البحرية (Botello *et al.*, 1997). تشكل الفحوم الهيدروجينية، خاصة الأليفاتية (Aliphatic Hydrocarbons) (AHCs) النسبة العظمى من الفحوم الهيدروجينية النفطية، وهي عبارة عن سلاسل مشبعة لا قطبية ضعيفة الفعالية الكيميائية، تشكل أكثر من 50% من النفط الخام تبعاً لمصدر النفط الخام (Rojo, 2009).

تنتج الهيدروكربونات الأليفاتية من مصدرين أساسيين، حيوي ونشاط بشري (Sakari *et al.*, 2008). يمكن لطول السلسلة الكربونية في المركبات الأليفاتية أن يُعد مؤشراً على مصدر هذه المركبات، فالمركبات ذات المنشأ الحيوي التي تنتج من قبل الكائنات الحية البحرية تكون أطوال سلاسلها في المجال (C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub>) (كراوي، 2000)، أما المركبات ذات أطوال السلاسل في المجال (C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub>) فهي ذات منشأ حيوي ناتج من النباتات الأرضية (قره علي، 1996)، يتضمن المصدر البشري لمركبات الـ AHCs مخلفات الصرف الصحي للمنشآت الخدمية والصناعية والنفط الناتج عن مصافي التكرير وعمليات تفريغ و شحن النفط ومنتجاته المكررة (Syakti *et al.*, 2013). الهيدروكربونات الأليفاتية ذات الأعداد الزوجية والتي تتراوح أطوال سلاسلها الكربونية بين (C<sub>25</sub>-C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>)، تحتوي الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية الواصلة إلى البيئة البحرية من اليابسة عبر الهواء أو مياه الأمطار (قره علي، 1996)، أما الهيدروكربونات الأليفاتية ذات الأرقام الزوجية في المجال (C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>) فهي دليل على مساهمة الكائنات الحية الدقيقة بالإضافة للمدخلات البترولية الناتجة عن الأنشطة البشرية (Wang *et al.*, 2011). أظهرت مجموعة من المؤشرات المعتمدة عالمياً من أهمها قرينة الكربون التفضيلية CPI والنسبة Pr/Ph ومؤشر التحلل الحيوي C<sub>17</sub>/Pr إمكانية التمييز بين مصادر هذه المركبات، وتقييم درجة التحلل الحيوي الحاصل في البيئة البحرية (Osuji, 2011).

تتوزع الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة في الطور الغازي، في حين تنتشر الجزيئات متوسطة الوزن الجزيئي في الطور المنحل أما الجزيئات الضخمة فتشكل طبقة زيتية غير منحلة في الماء (Goldberg, 1976). تخضع هذه المركبات المنتشرة في الأطوار المختلفة عند وصولها إلى البيئة البحرية، لمجموعة من العمليات الفيزيائية والكيميائية كالتبخر والاندخال والترسب والأكسدة الضوئية إضافة للتحلل البكتيري (ATSDR, 1995). تتميز الألكانات ذات السلاسل القصيرة وعند التراكيز المنخفضة بتأثير مخدر، بينما تسبب التراكيز العالية منها أضراراً خلوية تقود في النهاية إلى الموت، أما الألكانات ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة فهي بشكل عام غير سامة (Doerffer, 1992).

تعتبر الرسوبيات البحرية المستودع الرئيس للملوثات العضوية عموماً في البيئة البحرية (Hostettler *et al.*, 1999)، بالتالي تعكس دراسة الرسوبيات البحرية جملة من العوامل المتكاملة بتوزعها، كمصادر ونسب الرواسب وطاقة الوسط وقوة واتجاه الأمواج إضافة إلى حجم الحبيبات الرسوبية ومحتواها من الكربون العضوي (Goswami *et al.*, 2016)، إذ أكدت معظم الدراسات أن مياه البحر لا تمثل في معظم الحالات مؤشراً صحيحاً عن حالة البيئة البحرية، لذلك يعتبر تحليل الرسوبيات طريقة فعالة لتقييم واقع التلوث بالفحوم الهيدروجينية وإعطاء معلومات أكثر دقة عن تاريخ تلوث المنطقة بهذه المركبات (Hostettler *et al.*, 1999).

## أهمية البحث وأهدافه:

يعد هذا استكمالاً للأبحاث التي تدرس واقع تلوث النظام البيئي البحري على الشاطئ السوري، وتأتي أهميته نظراً لقلّة الدراسات الحاصلة في الحوض الشرقي للبحر المتوسط والشاطئ السوري خصوصاً، ومن كون شاطئ بانياس إحدى النقاط الساخنة على الشاطئ الشرقي لحوض البحر الأبيض المتوسط وفقاً للقائمة الصادرة عن برنامج الأمم المتحدة للبيئة عام 1997، حيث تضم مدينة بانياس العديد من المنشآت الصناعية كمصفاة النفط والمحطة الحرارية وشركة نقل النفط والتي تساهم في زيادة تلوث هذه المنطقة.

يهدف هذا البحث إلى تحديد تركيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في الطور الرسوبي لعدة مواقع من شاطئ بانياس وتحديد مصادرها في الرسوبيات المدروسة طبقاً للنسب العالمية المستخدمة، كما يهدف هذا البحث إلى تحديد العوامل المؤثرة على توزيع وتراكم هذه الملوثات في الرسوبيات المدروسة كالحجم الحبيبي للرسوبيات ومحتواها من المادة العضوية. نفذ البحث في مخبر المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين.

## طرائق البحث ومواده:

### مناطق الدراسة:

شملت هذه الدراسة خمس مواقع مختلفة على طول شاطئ بانياس (الجدول 1)، تم الأخذ بعين الاعتبار اختلاف الأنشطة البشرية والصناعية المؤثرة على مواقع الدراسة (الشكل 1).

مقابل مصب الصرف الصناعي لمصفاة بانياس والشركة السورية لنقل النفط ST<sub>1</sub>

مقابل مصب الصرف الصحي الناتج عن مشفى بانياس ST<sub>2</sub>

مقابل مصب نهر بانياس على الكورنيش البحري ST<sub>3</sub>

مقابل مصب نهر السن ST<sub>4</sub>

مقابل مصب نهر حريصون ST<sub>5</sub>

تم جمع العينات خلال الفترة الممتدة من ربيع 2015 حتى شتاء 2016 بمعدل طلعة كل فصل، أُخذت عينة واحدة من كل موقع، ولعمق رسوبي يتراوح بين (5-10 cm)، ثم وضعت في رقائق ألومنيوم منظفة مسبقاً بالمحاليل العضوية لتنتقل بعدها مباشرة إلى مخبر المعهد العالي للبحوث البحرية لتحضيرها للقيام بالتحاليل المطلوبة.

الجدول (1) يمثل إحداثيات المواقع المدروسة

الموقع	ST <sub>1</sub>	ST <sub>2</sub>	ST <sub>3</sub>	ST <sub>4</sub>	ST <sub>5</sub>
N خط الطول	35°12'57	35°12'10	35°11'15	35°15'50	35°13'46
E خط العرض	35°57'01	35°57'11	35°56'42	35°55'33	35°56'47



الشكل (1) توزيع المحطات المدروسة على طول شاطئ بانياس

تم استخدام المذيبات التالية: نظامي الهكسان وثنائي كلور الميثان وأسيتون على درجة عالية من النقاء (SPC, England)، كما تم استخدام كبريتات الصوديوم اللامائية (Qualikems, India) و الأومينا (80 – 200 mesh) وسيليكاجل (230–400 mesh) (Merck, German). تم تنقية كبريتات الصوديوم اللامائية بتسخينها عند الدرجة  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ست ساعات. أما المواد المستخدمة في تحضير الأعمدة الكروماتوغرافية (الأومينا والسيليكاجل) فقد تم تنقيتها باستخدام ثنائي كلور الميثان في جهاز السكسوليه ولمدة ست ساعات، ثم جففت في فرن بدرجة حرارة منخفضة ( $50^{\circ}\text{C} \geq$ ) من أجل طرد المذيب ثم حُفظت في عبوات زجاجية محكمة الإغلاق إلى حين الاستخدام (UNEP, 1992). تُنشط المواد الدامصة (أومينا وسيليكاجل) المنظفة مسبقاً بتسخينها في الدرجة  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة 4 ساعات، ثم تُخمد جزئياً بإضافة 2% وزناً ماء مقطر إلى الأومينا و5% وزناً ماء مقطر إلى السيليكاجل ثم تمزج بلطف وتترك حتى تتوازن في أوعية محكمة الإغلاق طوال الليل وبعيداً عن الضوء (UNEP, 1992).

أستخلصت العينات الرسوبية في جهاز سكسوليه باستخدام ثنائي كلور الميثان بعد أن أُضيف لها ثلاثة أمثالها من كبريتات الصوديوم اللامائية والمحلول العياري الداخلي (C18:1).

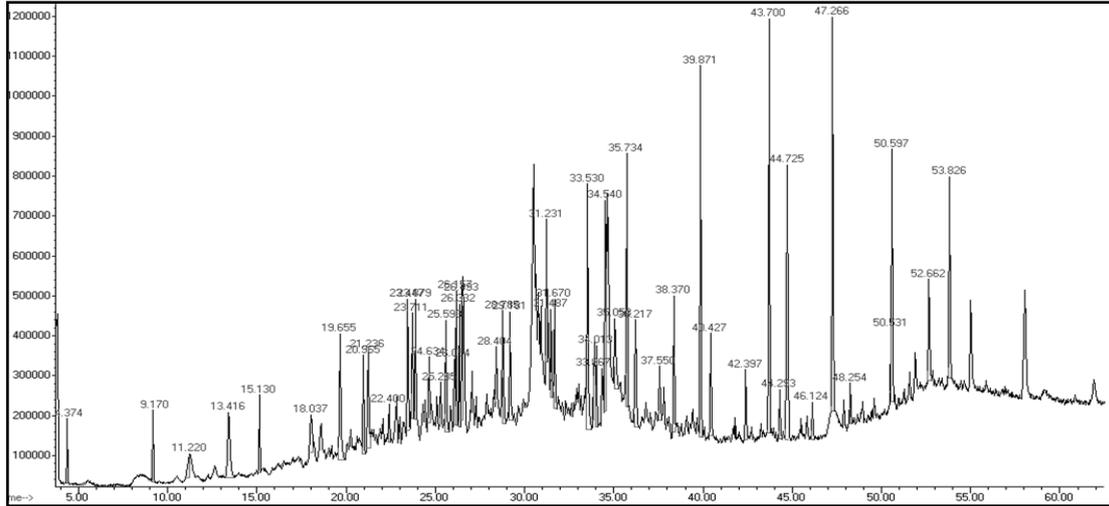
تمت إزالة الكبريت من الخلاصة الرسوبية بإضافة بضع قطرات من الزئبق ولعدة مرات. ركزت الخلاصة باستخدام المبخر الدوار عند الدرجة  $30^{\circ}\text{C}$  ثم بتيار لطيف من الأزوت حتى حجم 1 ml (UNEP, 1992).

تمت عملية الفصل وتنقية الخلاصة باستخدام الأعمدة الكروماتوغرافية، حيث استخدمت سحاحات سعة 50 ml وقطرها الداخلي 1 cm. تم تعبئتها بالطريقة الرطبة وفق الآتي: وُضع في أسفل العمود قطعة من الصوف الزجاجي المنظفة مسبقاً بالمحلات العضوية ثم ملئ العمود بنظامي الهكسان. أُضيف 8 g من السيليكاجل الممزوجة بالهكسان إلى العمود على دفعات ثم أُضيف بنفس الطريقة 8g من الأومينا. وُضع على سطح الطبقة العلوية للعمود 1 ml من كبريتات الصوديوم اللامائية وذلك لمنع تشوه سطح العمود ثم مُرر الفائض من الهكسان. ركزت العينة حتى

1 ml ثم مُررت ضمن العمود. أُستخدم 20 ml من ن-هكسان كطور متحرك لتقليص الفحوم الهيدروجينية المشبعة ( $F_1$ ) وركزت حتى 1 ml بالمبخر الدوار وباستخدام تيار لطيف من الآزوت (UNEP, 1992). خلّلت العينات في مخابر المعهد العالي للبحوث البحرية، باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية نوع (Hewlett – Packard) الموصول بكاشف مطيافية الكتلة (MS (HP- 5890)، الذي يعمل بنظام حرارة ثابتة، ونظام البرمجة الحرارية للعمود، والمزود بعمود شعري (DB -5) طوله (30 m) وقطره الداخلي (0.32 mm) وطره الثابت (5% فينيل ميثيل السيليكون) ، سماكة الطور الساكن (0.25 $\mu$ m). الغاز الحامل هو الهليوم بنقاوة 99.999% بتدفق (2 ml/min)، درجة حرارة الحاقن  $250\text{ }^\circ\text{C}$  ودرجة حرارة منبع التشرّد  $230\text{ }^\circ\text{C}$ ، حرارة رباعي الأقطاب  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ، وتمت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري الآتي:

—————  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (4 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 280 $^\circ\text{C}$  (20 min)

نُفذت الدراسة الكمية باستخدام محلول قياسي يحتوي على مزيج من مركبات أليفاتية معلومة التركيز والهوية من  $C_{12}$  حتى  $C_{34}$  (الشكل 2)، حيث تم الحقن يدوياً بحاقن ميكروي  $2\ \mu\text{l}$  من كل عينة بهدف تحليلها.



الشكل (2) كروماتوغرام المحلول العياري للمركبات الأليفاتية

حُدّد محتوى المادة العضوية في العينات بوضع العينة الجافة في المرمدة لمدة 6 ساعات بالدرجة  $550\text{ }^\circ\text{C}$  حتى ثبات الوزن ثم وُزنت العينة. حُسب محتوى المادة العضوية والذي يمثل الفرق بين الوزن المتبقي من العينة ووزنها الأصلي وبالتالي حُدّد محتوى العينة من المادة العضوية بطريقة الحرق بالترميد (Heiri *et al.*, 2001).

### دراسة التركيب الحبيبي للرسوبيات:

تم استخدام طريقة التحليل الجاف للعينات (التخيل)، بغية تحديد الخصائص النسيجية للرسوبيات البحرية. لذلك تم وزن 150 g من كل عينة رطبة وجُففت في الفرن (B-M) عند الدرجة  $105\text{ }^\circ\text{C}$  حتى تمام الجفاف وثبات الوزن (Heiri *et al.*, 2001)، أُخذ 100 g<sub>dw</sub> من كل عينة بعد التجفيف، تم تمرير العينات الجافة على الهزاز الميكانيكي بهدف فرزها حُببياً حسب أقطار المناخل (6mm- 4mm- 2mm- 1mm- 500 $\mu$ m- 250 $\mu$ m- 125 $\mu$ m- 63 $\mu$ m). جُمعت بيانات التحاليل السابقة مع بعضها البعض

بغية الحصول على صورة متكاملة لتوزيع الرسوبيات في منطقة الدراسة، تم في هذا البحث استخلاص المعاملات الإحصائية لجميع العينات باستخدام برنامج GSSTAT (Poppe *et al.*, 2004).  
 حُسبت المعاملات الإحصائية بعد إجراء التحليل الميكانيكي للرسوبيات من خلال حساب المعاملات الإحصائية للحجم الحبيبي باعتماد مقياس Folk and Ward (1957) وذلك لمعرفة حجم الحبيبات باستخدام دالة فاي حيث:  $\phi = -\log_2 x$  (x هي القيمة المعطاة ب mm) وتشمل هذه المعاملات الإحصائية كلاً من: المتوسط البياني الشامل للحجم (معامل التشتت) ( $M_z$  Graphic Mean Size)، الانحراف المعياري البياني الشامل (معامل الفرز) ( $\sigma$  Graphic Standard Deviation)، الميل البياني الشامل (معامل الالتواء) ( $S_k$  Graphic Skewness)، معامل التقعر البياني ( $K_G$  Graphic Kurtosis)، وأخيراً معامل الوسيط البياني ( $M_d$  Graphic Median). ثم بعد ذلك تم حساب المعاملات الجيولوجية الإحصائية للحجم الحبيبي، كما صُنفت العينات الرسوبية المدروسة وفقاً لـ (Folk & Ward 1957) (الجدول 2).

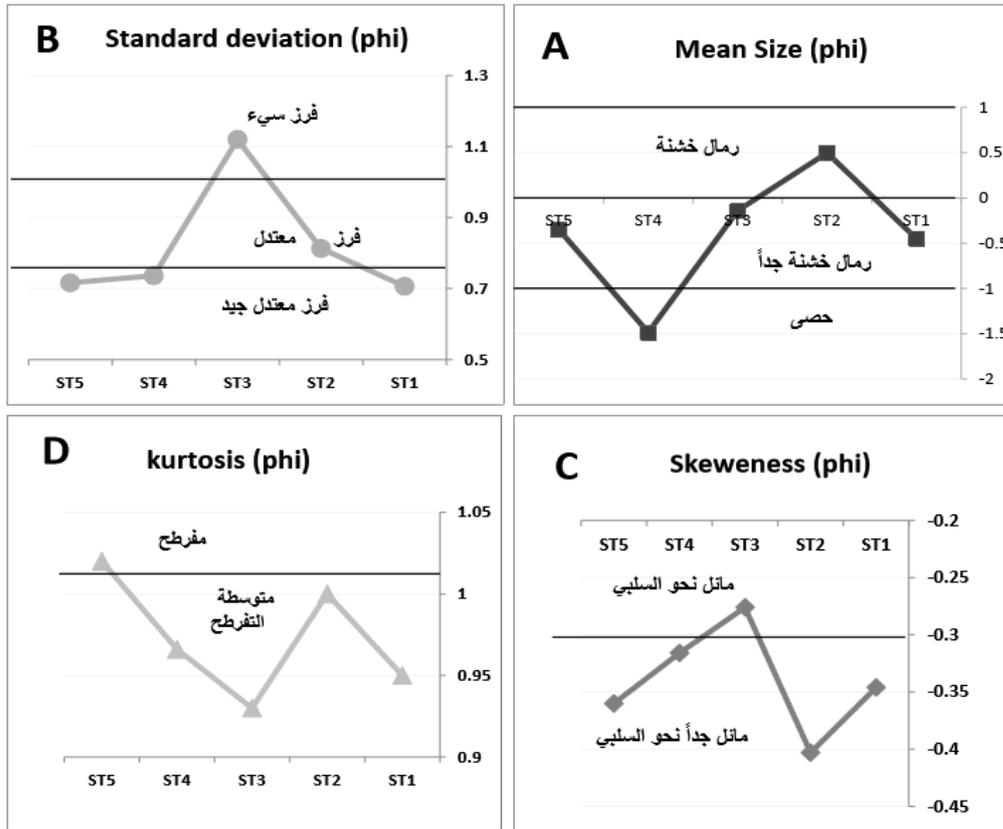
الجدول (2) تصنيف Folk & Ward (1957) للمعاملات الإحصائية الترسبية وما يقابلها من دلالات ومؤشرات

معامل التشتت ( $M_z\phi$ ) Inclusive graphic mean size	معامل الفرز ( $\phi$ ) Inclusive graphic standard deviation
<p>حصى <math>\phi</math> gravel -1 - 2</p> <p>رمال خشنة جداً <math>\phi</math> very coarse sand 0 - 1</p> <p>رمال خشنة <math>\phi</math> coarse sand 1 - 2</p> <p>رمال متوسطة <math>\phi</math> medium sand 2 - 3</p> <p>رمال ناعمة <math>\phi</math> fine sand 3 - 4</p> <p>رمال ناعمة جداً <math>\phi</math> very fine sand 4 - 5</p> <p>سلت خشن <math>\phi</math> coarse silt 5 - 6</p> <p>سلت متوسط <math>\phi</math> medium silt 6 - 7</p> <p>سلت ناعم <math>\phi</math> fine silt 7 - 8</p>	<p>فرز جيد جداً <math>\phi</math> very well sorted &lt; 0.35</p> <p>فرز جيد <math>\phi</math> well sorted 0.35 - 0.50</p> <p>فرز معتدل جيد <math>\phi</math> moderately well sorted 0.50 - 0.71</p> <p>فرز معتدل <math>\phi</math> moderately sorted 0.71 - 1.00</p> <p>فرز سيء <math>\phi</math> poorly sorted 1.00 - 2.00</p> <p>فرز سيء جداً <math>\phi</math> very poorly sorted 2.00 - 4.00</p> <p>فرز سيء للغاية <math>\phi</math> extremely poorly sorted &gt; 4.00</p>
معامل الالتواء ( $S_k$ ) Inclusive graphic skewness	معامل التقعر ( $K_G$ ) Inclusive graphic Kurtosis
<p>مائيل جداً نحو الإيجابي <math>\phi</math> very positively skewed +0.3 - +1.0</p> <p>مائيل نحو الإيجابي <math>\phi</math> positively skewed +0.1 - +0.3</p> <p>شبه متمائل <math>\phi</math> nearly symmetrical -0.1 - +0.1</p> <p>متمائل تماماً <math>\phi</math> perfect symmetrical 0.00</p> <p>مائيل نحو السلبي <math>\phi</math> negatively skewed -0.3 - -0.1</p> <p>مائيل جداً نحو السلبي <math>\phi</math> very negatively skewed -1.0 - -0.3</p>	<p>مسطح جداً <math>\phi</math> very platykurtic &lt; 0.67</p> <p>مسطح <math>\phi</math> platykurtic 0.67 - 0.90</p> <p>متوسطة التقعر <math>\phi</math> mesokurtic 0.90 - 1.11</p> <p>مفرطح <math>\phi</math> leptokurtic 1.11 - 1.50</p> <p>مفرطح جداً <math>\phi</math> very leptokurtic 1.50 - 3.00</p> <p>مفرطح للغاية <math>\phi</math> extremely leptokurtic &gt; 3.00</p>

## النتائج والمناقشة:

## نتائج الفرز الحبيبي للعينات الرسوبية:

تم إدراج نتائج دراسة التحاليل الحبيبية وجميع قيم معاملات الفرز الحبيبي بالإضافة إلى النسب المئوية للأجزاء الحبيبية المتكونة من (حصى ورمال وسلت) في جميع العينات الرسوبية المأخوذة من مناطق الدراسة في الجدول (3). أظهرت نتائج تحليل العينات الرسوبية في المحطات المدروسة حسب تصنيف العالم Folk (1974) وجود أربعة نماذج رسوبية هي: رمال Sand، رمال حصوية بنسبة ضئيلة Slightly Gravelly، رمال حصوية Gravelly Sand وأخيراً حصى Gravel (الجدول 2).



الشكل (3): يوضح تغيرات متوسطات المعاملات الجيولوجية الإحصائية (المتوسط A، الانحراف المعياري B، الميل البياني C والتفريطح D في المحطات المدروسة.

المتوسط البياني الشامل للحجم: يدل على حجم الحبيبات الرسوبية، وهو يعبر بشكل رئيس عن الظروف الطاقية للوسط ودور التيارات البحرية والأمواج في تغيير بيئة الترسيب (Ghadeer, 2017). تراوحت قيم متوسط نصف القطر الحبي في العينات الرسوبية المدروسة من (-1.98Ø) في المحطة ST<sub>4</sub> شتاءً و(1.85Ø) في رسوبيات المحطة ST<sub>2</sub> خلال الصيف أيضاً وبمعدل وسطي بلغ (-0.38Ø) (رمال خشنة

جداً) (الشكل A3، الجدول 3). دلت قيم المتوسط بشكل عام أن الحبيبات الرسوبية المدروسة تدرجت من الرمال الخشنة إلى المتوسطة.

**الانحراف المعياري البياني الشامل:** يقيس الانحراف المعياري معامل فرز الرسوبيات وهو يدل على التقلبات الحركية في طاقة الوسط (Sahu, 1964)، فالتصنيف المعتدل يدل على تجانس الحجم الحبيبي، أما التصنيف السيء فهو ازدياد نسبة الحبيبات الخشنة إلى الناعمة. تراوحت قيم معامل الفرز للعينات الرسوبية بين حد أدنى (0.430) خلال الشتاء في المحطة ST5 وقيمة أعلى (1.370) خلال الصيف في المحطة ST3 وبمعدل وسطي لكافة العينات بلغ (0.8180) (فرز معتدل) (الشكل B3، الجدول 3).

**الميل البياني الشامل:** يقيس معامل الميل ( $S_K$ ) مدى سيطرة الرسوبيات الناعمة والخشنة أثناء توزعها في بيئة الترسيب، حيث تشير القيم السالبة للالتواء إلى سيطرة الحبيبات الرسوبية الخشنة والتي تكون قد توضعنت نتيجة ظروف طاقة عالية. تراوحت قيم معامل الميل لرسوبيات المحطات المدروسة بين (-0.520) في المحطة ST2 صيفاً كحد أدنى و(-0.190) في المحطة ST3 كحد أعلى أيضاً خلال الصيف وبمعدل (-0.340) (مائل جداً نحو السلبي) (الشكل C3، الجدول 3). فدلت النتائج أن أغلب العينات المدروسة ذات قيم الالتواء سالبة أنها عينات خشنة إلى خشنة جداً ترسبت في بيئات ذات طاقة عالية بسبب وجود عمليات حت وتعرية.

**التفرطح البياني الشامل:** يعبر هذا المعامل عن النسبة بين نسبة الفرز في طرفي المنحني التكراري إلى نسبته في مركز المنحني التكراري، فالتفرطح يزداد مع زيادة حجم الحبيبات الرسوبية ويتناقص بنقصانها. تأرجحت قيم معامل التفرطح في العينات الرسوبية المدروسة بين (0.840) في المحطة ST2 شتاءً حتى (1.150) في المحطة ST5 خلال الشتاء أيضاً وبمعدل وسطي لكافة عينات الدراسة بلغت قيمته (0.970) (متوسطة التفرطح) (الشكل D3، الجدول 3)، فكانت معظم العينات مسطحة إلى متوسطة التفرطح ومفرطحة وهذا الاختلاف يُعزى إلى خصائص التدفق وتغير طاقة الوسط أثناء الترسيب.

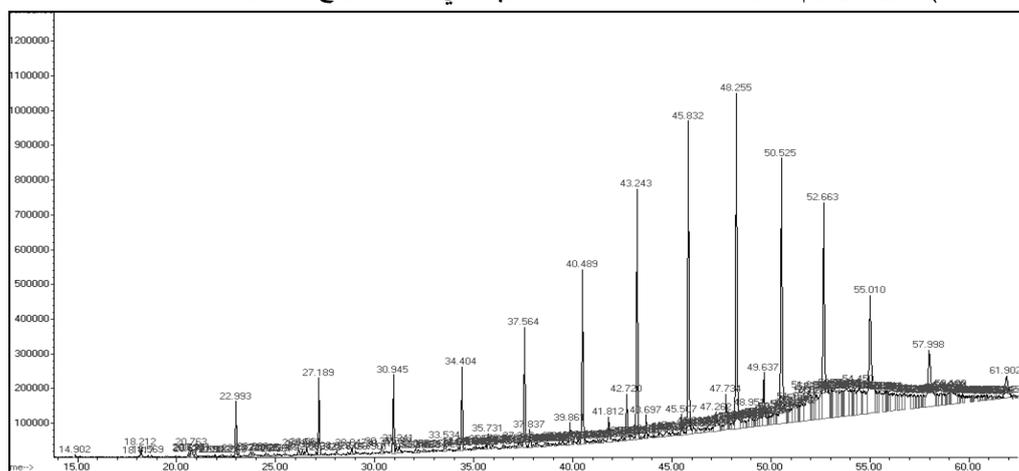
التقترح Kurtosis (K <sub>G</sub> )	الميل البياني Skewness (S <sub>K</sub> )	الفرز Sorting (σ <sub>1</sub> )	المتوسط Mean (Mz)	الوسيط Median	سلت Silt %	رمل Sand %	حصى Gravel %	نوع الرسوبيات SEDPL T	الفصل Season	الموقع Location
0.88 PK <sub>G</sub>	-0.30 NS <sub>K</sub>	0.86 MS	-0.58 VCS	-0.43	0.46	92.487	7.051	Gravell y Sand	ربيع	مصب مصفاة باننياس ST <sub>1</sub>
1.02 MK <sub>G</sub>	-0.39 VNS <sub>K</sub>	0.53 MWS	0.06 CS	0.17	0.09	98.393	1.513	Slightly Gravell y Sand	صيف	
0.95 MK <sub>G</sub>	-0.35 VNS <sub>K</sub>	0.73 MS	-0.84 VCS	-0.70	0.25	91.262	8.484	Gravell y Sand	شتاء	
1.02 MK <sub>G</sub>	-0.34 VNS <sub>K</sub>	0.55 MWS	0.33 CS	0.43	0.05	99.947	0	Sand	ربيع	مصب مشفى باننياس ST <sub>2</sub>
1.15 LK <sub>G</sub>	-0.52 VNS <sub>K</sub>	0.76 MS	1.85 MS	2.05	2.661	96.535	0.8	Slightly Gravell y Sand	صيف	
0.84 PK <sub>G</sub>	-0.35 VNS <sub>K</sub>	1.13 PS	-0.68 VCS	-0.45	0.09	88.266	11.635	Gravell y Sand	شتاء	
0.88 PK <sub>G</sub>	-0.21 NS <sub>K</sub>	1.09 PS	-0.87 VCS	-0.75	1.10	86.041	12.854	Gravell y Sand	ربيع	مصب نهر باننياس ST <sub>3</sub>
0.86 PK <sub>G</sub>	-0.19 NS <sub>K</sub>	1.37 PS	-0.54 VCS	-0.42	1.882	87.252	10.862	Gravell y Sand	صيف	
1.05 MK <sub>G</sub>	-0.43 VNS <sub>K</sub>	0.90 MS	0.98 CS	1.18	1.620	97.947	0.43	Slightly Gravell y Sand	شتاء	
0.95 MK <sub>G</sub>	-0.29 NS <sub>K</sub>	0.77 MS	-1.04 G	-0.93	0.30	89.115	10.581	Gravell y Sand	ربيع	مصب نهر السن ST <sub>4</sub>
1.04 MK <sub>G</sub>	-0.36 VNS <sub>K</sub>	0.70 MWS	-1.44 G	-1.32	0.04	84.80	15.156	Gravell y Sand	صيف	
0.91 MK <sub>G</sub>	-0.30 NS <sub>K</sub>	0.74 MS	-1.98 G	-1.87	0.11	67.671	32.215	Sandy Gravel	شتاء	

1.02 MK <sub>G</sub>	-0.47 VNS <sub>K</sub>	0.76 MS	-0.11 VCS	0.10	0.02	97.296	2.68	Slightly Gravell y Sand	ربيع	مصب نهر حريصون ST <sub>5</sub>
0.90 MK <sub>G</sub>	-0.26 NS <sub>K</sub>	0.96 MS	-1.42 G	-1.29	0.01	81.314	18.674	Gravell y Sand	صيف	
1.15 LK <sub>G</sub>	-0.35 VNS <sub>K</sub>	0.43 WS	0.48 CS	0.54	0.01	99.368	0.62	Slightly Gravell y Sand	شتاء	

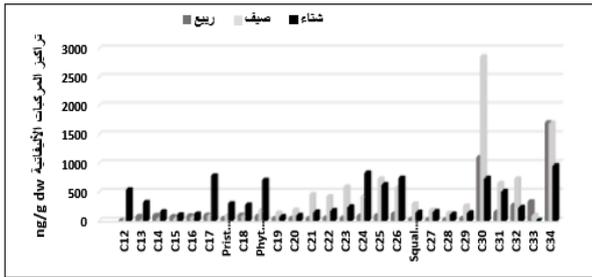
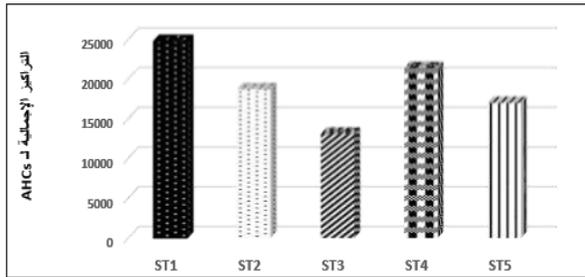
الجدول (3): معاملات الحجم الحبيبي للعينات الرسوبية في المواقع المدروسة خلال الفترة الممتدة بين ربيع 2015 وشتاء 2016. دليل الاختصارات: **G**: حصى، **CS**: رمال خشنة، **MS**: رمال متوسطة، **VCS**: رمال خشنة جداً **WS**: فرز جيد، **MWS**: فرز معتدل جيد، **MS**: فرز معتدل، **PS**: فرز سيء، **PK<sub>G</sub>**: مسطح، **LK<sub>G</sub>**: مفرطح، **MK<sub>G</sub>**: متوسط

التفرطح، **NS<sub>K</sub>**: مائل نحو السليبي، **VNS<sub>K</sub>**: مائل جداً نحو السليبي. □ توزع مركبات الـ **AHCs** في الرسوبيات المدروسة:

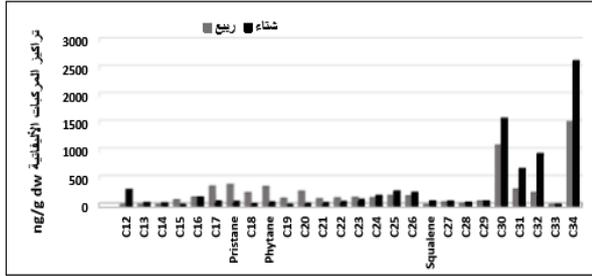
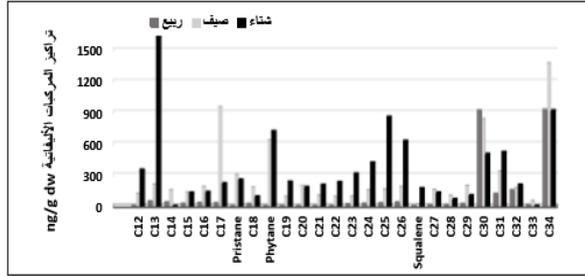
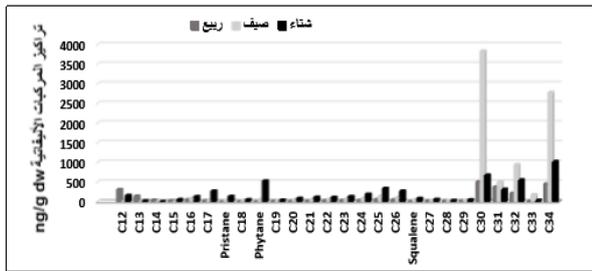
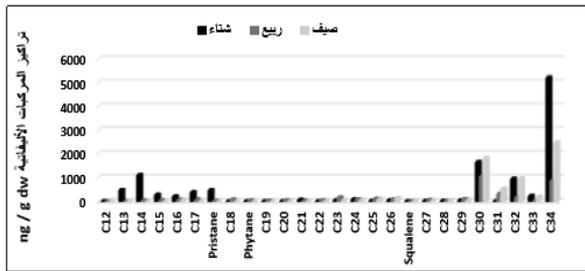
حُدثت التراكيز الإجمالية للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية (GC-MS)، حيث تراوحت تراكيزها في المواقع المدروسة بين (11206-2387 ng/g dw). سجلت أعلاها في المحطة ST<sub>4</sub> خلال فصل الشتاء وأدناها في المحطة ST<sub>2</sub> في فصل الربيع. تباينت أيضاً تراكيز المركبات الأليفاتية باختلاف الفصول والمحطات المدروسة، حيث تراوحت تراكيز المركبات المدروسة لكافة المحطات بين (5-5197 ng/g dw) كانت أدناها لمركب Squalene في المحطة ST<sub>5</sub> في فصل الربيع وأعلاها للمركب C<sub>34</sub> في المحطة ST<sub>4</sub> في الشتاء، يوضح (الشكل 4) كروماتوغرام للمركبات الأليفاتية لعينة رسوبية في أحد المواقع المدروسة صيفاً.



الشكل (4): كروماتوغرام للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في المحطة ST<sub>5</sub> صيفاً

الشكل (6): تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في العينات الرسوبية للمحطة ST<sub>1</sub>

الشكل (5): التراكيز الإجمالي للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في الرسوبيات المدروسة

الشكل (8): تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في العينات الرسوبية للمحطة ST<sub>3</sub>الشكل (7): تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في العينات الرسوبية للمحطة ST<sub>2</sub>الشكل (10): تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في العينات الرسوبية للمحطة ST<sub>5</sub>الشكل (9): تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في العينات الرسوبية للمحطة ST<sub>4</sub>

رُصدت التراكيز الأعلى للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية المدروسة في هذا البحث خلال الصيف بالمقارنة مع الفصلين الآخرين، حيث لوحظ صيفاً انخفاض تراكيز المركبات المدروسة في المجال (C<sub>29</sub>-C<sub>12</sub>) على طول المحطات المدروسة بسبب زيادة نسبة تطاير هذه المركبات إضافةً إلى ازدياد عمليات التحلل الحيوي لهذه المركبات نتيجة ارتفاع درجات الحرارة (Khillare *et al.*, 2014). ترافق ذلك مع ارتفاع تراكيز المركبات ذات السلاسل الأطول في المجال (C<sub>34</sub>-C<sub>30</sub>) في جميع المحطات المدروسة بسبب انخفاض نسبة التحلل الحيوي لهذه المركبات والتي تبدي مقاومة لمختلف عمليات التفكك والتحلل (Harji *et al.*, 2013; Onyema *et al.*, 2015). ازدادت تراكيز المركبات في المجال (C<sub>29</sub>-C<sub>12</sub>) في بعض المحطات شتاءً، ويمكن أن يُعزى السبب في ذلك إلى ازدياد المدخلات الخارجية بفعل مياه الأمطار التي تجرف معها الملوثات من الشوارع والأراضي الزراعية لتلقيها بها في مجاري الأنهار وقنوات الصرف الصحي، كما يمكن أن يعود ارتفاع تركيز المركبات في هذا الفصل إلى انخفاض عمليات التحلل البكتيري لهذه المركبات نتيجة انخفاض درجات الحرارة (Ahangar, 2010)، كما لوحظ ازدياد تراكيز المركبات المدروسة ذات الأوزان الجزيئية الأعلى (C<sub>30</sub>-C<sub>34</sub>) خلال هذا الفصل في أغلب المحطات المدروسة نتيجة تناقص الانحلالية المائية للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية مع ازدياد وزنها الجزيئي ما يقلل من الإتاحة الحيوية (Bioavailability) للمركبات ذات السلاسل الطويلة فتتميل هذه المركبات للادمصاص على سطوح الرسوبيات وعلى الجزيئات العضوية العالقة في العمود المائي والتي

بدورها تنقلها إلى الرسوبيات (Goswami *et al.*, 2016). لوحظ ازدياد تراكيز الألكانات المنخفضة الوزن الجزيئي ذات الأرقام الفردية (C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>-C<sub>19</sub>) في أغلب المحطات الأمر الذي قد يعود إلى مُدخلات الكائنات البحرية من نباتات وطحالب وعوالق نباتية وحيوانية والنشاطات البشرية (Gao and Chen, 2008). كانت تراكيز الفحوم الأليفاتية المدروسة في الربيع هي الأخفض في كافة المحطات المدروسة بسبب ارتفاع تدفق الأنهار وإلى غزارة الأمطار التي رافقت وسبقت لحظة الاعتيان والتي تسبب عدم الاستقرار الديناميكي في المنطقة الشاطئية الأمر الذي ينجم عنه ترسيب منخفض للمادة العضوية والهيدروكربونات المدمصة عليها (Wang *et al.*, 2018).

رُصدت أعلى القيم للتراكيز الإجمالية للمركبات المدروسة في رسوبيات المحطة ST<sub>1</sub> (الشكل 5) بسبب قربها من مصب مصفاة بانياس، حيث تتأثر المناطق الواقعة بالقرب من الأنشطة الصناعية التي تعتمد بشكل أساسي على مصافي النفط وما ينتج عن ذلك من تسربات نفطية ناجمة عن عمليات تفريغ وشنح المنتجات النفطية وعمليات تكرير النفط (Acosta-González and Marqués, 2016). يعود ارتفاع تراكيز الهيدروكربونات الأليفاتية ذات الأعداد الزوجية في المجال (C<sub>18</sub>-C<sub>12</sub>) في رسوبيات المحطة ST<sub>1</sub> (الشكل 6) والمحطة ST<sub>2</sub> (الشكل 7) إلى مساهمة البكتيريا والمدخلات البترولية الناتجة عن النشاطات البشرية، كما يُعزى ارتفاع تراكيز المركبات في المجال C<sub>20</sub>-C<sub>34</sub>) ذات الأعداد الزوجية في كلا المحطتين ST<sub>1</sub> و ST<sub>2</sub> (الشكل 7,6) إلى ازدياد مدخلات الصرف الصحي الناتجة عن النشاطات البشرية والتي يمكن أن تسبب زيادة في كمية المواد العضوية الموجودة فيها وبالتالي ازدياد تراكيز الهيدروكربونات الأليفاتية ذات الأوزان الجزيئية العالية التي تميل للادمصاص على الرسوبيات بسبب طبيعتها الكارهة للماء وانخفاض انحلاليتها المائية بالمقارنة مع المركبات ذات الأوزان الجزيئية الأقل (Bayat *et al.*, 2016).

أما في مصبات الأنهار فكانت أعلى التراكيز في مصب نهر السن ST<sub>4</sub> (منطقة شبه مغلقة) تلاها مصب نهر حريصون ST<sub>5</sub> (منطقة مفتوحة) وأخيراً مصب نهر بانياس ST<sub>3</sub> (منطقة نصف مفتوحة) (الشكل 1)، حيث يعود ارتفاع تراكيز الفحوم الأليفاتية في رسوبيات المحطة ST<sub>4</sub> (الشكل 9) بالمقارنة مع مصبي النهرين الآخرين إلى جغرافية مصب نهر السن الذي يشكل حوض شبه مغلق تتخفص فيه عمليات المزج وحركة المياه التي بدورها تقلل من خلط المياه النهرية بالبحرية، كما يمكن لمياه الصرف الصحي القادمة مع مياه النهر أن تزيد كمية المواد العضوية الموجودة في منطقة المصب وبالتالي ازدياد تراكيز الهيدروكربونات الأليفاتية (Bayat *et al.*, 2016). انخفضت التراكيز الإجمالية في المحطة ST<sub>5</sub> (مصب نهر حريصون) (الشكل 10) بالمقارنة مع المحطة السابقة كونها تشكل منطقة مفتوحة مباشرة على البحر وتتأثر بحركة التيارات البحرية والأمواج وبالتالي تتخفص عمليات الاستقرار الديناميكي للرسوبيات الشاطئية الأمر الذي يؤدي بدوره إلى تقليل نسبة الملوثات المدمصة على الرسوبيات الشاطئية (Gdara *et al.*, 2019)، بينما كانت التراكيز المركبات المُسجلة في رسوبيات المحطة ST<sub>3</sub> هي الأخفض (الشكل 8)، حيث تُعتبر هذه المحطة منطقة نصف مفتوحة قليلة التعرض للتيارات والأمواج البحرية حيث تساهم خصائص هذا الموقع الجغرافية في عملية الترسيب أكثر من ST<sub>5</sub> ذات المنطقة المفتوحة.

رُصدت تراكيز مرتفعة للمركبات منخفضة الوزن الجزيئي في المجال (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) في كافة مصبات الأنهار المدروسة (الشكل 10,9,8)، والتي تدل غالباً على المصدر البكتيري (Wang *et al.*, 2011) الأمر الذي يرجع إلى الذروة الربيعية للعوالق النباتية التي تحدث خلال هذا الفصل والتي ترتفع فيها تركيز الأملاح المغذية والتي من الممكن أن تساهم في زيادة النشاط البكتيري (Vilmin *et al.*, 2018)، إذ تستقبل هذه المصبات مُدخلات كبيرة من الكربون

العضوي والمواد المغذية من اليابسة مما يحفز النشاط البيولوجي (Ogrinc *et al.*, 2005) لوحظ أيضاً ازدياد تراكيز الهيدروكربونات الأليفاتية ذات الأعداد الزوجية في المجال (C<sub>30</sub>-C<sub>34</sub>) في المحطتين ST<sub>3</sub> و ST<sub>4</sub> (الشكل 9,8) في كافة فصول الدراسة والذي يعود غالباً إلى ازدياد مدخلات النشاطات البشرية المنشأ القادمة مع مياه الصرف الصحي (قره علي، 1996)، بينما رُصد انخفاض تراكيز المركبات المدروسة بشكل عام في المجال (C<sub>29</sub>-C<sub>12</sub>) في كافة فصول الدراسة في رسوبيات المحطة ST<sub>5</sub> (الشكل 10)، ويمكن أن نفسر ذلك بانخفاض معدل ترسيب المادة العضوية في العمود المائي وبالتالي عدم حدوث عمليات ترسيب فعالة نتيجة الطاقة العالية للوسط (Wang *et al.*, 2018)، حيث أكد (Dahle, 2003) أن المحطات الأكثر انفتاحاً على المياه البحرية تحتوي على تراكيز أقل من الهيدروكربونات.

تم الاستعانة بمجموعة مؤشرات لتمييز المصدر الحيوي عن البترولي للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية الواصلة إلى المناطق المدروسة. من أهم المؤشرات المستخدمة هي قرينة الكربون التفضيلية **CPI** (Carbon Preference Index) والمحددة بالعلاقة (Harji *et al.*, 2008):

$$CPI = \frac{\sum (C_{13}-C_{33})_{odd}}{\sum (C_{12}-C_{32})_{even}}$$

اختيرت هذه العلاقة من بين عدة قرائن لـ **CPI** والتي تعتمد على قياس مدى سيطرة الألكانات ذات العدد الفردي من ذرات الكربون على كامل المجال بين (C<sub>12</sub>-C<sub>33</sub>)، فعندما تكون هذه النسبة قريبة من الواحد يكون التلوث ناتج عن المشتقات النفطية (UNEP, 1992)، بينما انخفاض قيمة **CPI** عن الواحد قد تشير إلى هيدروكربونات بترولية (Mille *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2018)، في حين تكون أغلب الألكانات الموجودة في الشموع النباتية والطحالب والنباتات المائية عبارة عن سلاسل ذات عدد فردي من ذرات الكربون لذلك فوجودها في الرسوبيات المدروسة سيؤدي لرفع قيمة قرينة (**CPI** > 5) (Kolattukudy, 1976).

من خلال النتائج التي حصلنا عليها (الجدول 4) تراوحت قيم **CPI** لرسوبيات المحطات المدروسة في هذا البحث بين (0.12-1.165)، كانت أدناها في المحطة ST<sub>2</sub> في الربيع وأعلىها في نفس المحطة شتاءً. لوحظ انخفاض قيم **CPI** في جميع المحطات وخلال كافة الفصول عن الواحد باستثناء المحطة ST<sub>2</sub> شتاءً وبالتالي فإن التلوث بمركبات الـ AHCS في معظم المحطات المدروسة ناتج عن مصادر بترولية. درست أيضاً نسبة الألكانات الطبيعية **NAR** (Natural n-Alkane Ratio) التي تعطي بالعلاقة (Mille *et al.*, 2007):

$$NAR = \frac{\sum (C_{19}-32) - 2\sum (C_{20}-32)_{even}}{\sum (C_{19}-32)}$$

تستخدم هذه النسبة لكشف المصادر الصناعية (البترولية) عن المصادر الحيوية للهيدروكربونات في الرسوبيات (Syakti *et al.* 2013)، حيث تشير القيم القريبة من الواحد إلى المدخلات الحيوية ذات الأصل البري أو البحري، بينما الهيدروكربونات ذات المصدر البترولي عادةً تُظهر قيم منخفضة لهذه النسبة (تكون قريبة من الصفر) (Mille *et al.*, 2007; Akhbarizadeh *et al.*, 2016)، تراوحت قيم **NAR** في هذه الدراسة بين (-0.86) في المحطة ST<sub>4</sub> شتاءً والقيمة الأكبر (0.06) في المحطة ST<sub>2</sub> خلال الشتاء أيضاً (الجدول 4). بشكل عام كانت جميع القيم في رسوبيات المحطات وباختلاف الفصول المدروسة، قريبة من الصفر والتي تشير إلى ترجيح المصدر البترولي للهيدروكربونات الأليفاتية في أغلب المحطات المدروسة (Akhbarizadeh *et al.*, 2016).

ومن أجل الحصول على نتائج أكثر دقة حول المصدر الأساسي للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية المدمصة على المادة العضوية في رسوبيات المناطق المدروسة، تم الاستعانة بمؤشرات أخرى تعتمد على تراكيز كل من البريستان Pristane والفيتان Phytane. فالترسيب الضئيل للمادة العضوية ينتج عموماً في بيئات مؤكسدة (oxic) بينما الترسيب الجيد ينتج في بيئات ترسيبية غير مؤكسدة (anoxic) (Demaison and Moore, 1980). فوجود المادة العضوية في الرسوبيات قد يعود إلى تسرب قسم من المادة العضوية والتي تبقى في الرسوبيات، وبالتالي تُعزز الشروط غير المؤكسدة لعمليات الترسيب والتي تتم في وسط فقير بالأوكسجين عملية تجمع المادة العضوية ضمن الرسوبيات (Walters and Clifford, 2007)، تم استخدام النسبة  $Pr/Ph$  كمؤشر لعمليات الدياجينيز خلال ترسيب المادة العضوية (ten Haven *et al.*, 1988; Liu *et al.*, 2012; Syakti *et al.*, 2013).

عندما تكون هذه النسبة ( $Pr/Ph < 1$ ) فهي تشير إلى ترسيب في بيئة غير مؤكسدة (anoxic) فتزجح بذلك المصدر البترولي للهيدروكربونات الأليفاتية في تلك المنطقة، بينما عندما تكون ( $Pr/Ph > 3$ ) فهي تشير إلى مساهمة كبيرة للهيدروكربونات المستمدة من المصادر الحيوية، أما عندما تكون القيمة محصورة بين ( $1 < Pr/Ph < 3$ ) فهي تشير إلى ترسيب للمادة العضوية في وسط مؤكسد (oxic) (ten Haven *et al.*, 1988; Mille *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2014).

تراوحت قيم النسبة  $Pr/Ph$  في الدراسة الحالية بين (0.25-1.24) (الجدول 4)، حيث سجلت أدنى القيم في المحطة ST<sub>5</sub> شتاءً، بينما رُصدت القيمة الأكبر في المحطة ST<sub>3</sub> شتاءً. كانت قيم هذه النسبة أقل من الواحد في جميع المحطات المدروسة على اختلاف فصولها وبالتالي ترسيب للمادة العضوية في وسط فقير بالأوكسجين، وبالتالي رجحت المصدر البترولي للمركبات المدروسة (ten Haven *et al.*, 1988; Wang *et al.*, 2014)، باستثناء المحطة ST<sub>3</sub> خلال فصلي الدراسة الربيع والشتاء سجلت على التوالي (1.11) و (1.24) على التوالي، والتي أشارت إلى ترسيب للمادة العضوية في بيئات غنية بالأوكسجين (oxic) (ten Haven *et al.*, 1988) قد يعود ذلك إلى ازدياد عمليات الخلط بين مياه النهر والمياه البحرية كما أشار (Osuji, 2011).

تم حساب مؤشر التحلل الحيوي في الرسوبيات المدروسة عن طريق النسبة  $C_{17}/Pristane$  لتقييم مدى تأثير عمليات التحلل الميكروبي على تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية، حيث أن تناقص قيمة هذا المؤشر يدل على ازدياد النشاط الميكروبي في المنطقة (Damas *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2012; محمد وآخرون، 2003a). بينما المدخلات البترولية الحديثة والناجمة عن الأنشطة البشرية ترفع القيمة لتصبح أكبر من الواحد (Taroza *et al.*, 2010).

تراوحت قيم المؤشر  $C_{17}/Pr$  في الدراسة الحالية بين (0.81-3.13) (الجدول 4) حيث سُجلت أقل القيم في المحطة ST<sub>4</sub> شتاءً، بينما رُصدت أعلاها في المحطة ST<sub>2</sub> صيفاً. بشكل عام كانت قيم المؤشر أكبر من الواحد في أغلب المحطات المدروسة خلال أغلب الفصول، قد يعود السبب في ذلك إلى المدخلات البترولية الحديثة والناجمة عن مخلفات الأنشطة البشرية الواصلة إلى مناطق مصبات الأنهار (Damas *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2012)، والتي من الممكن أن قد تكون ناجمة عن المياه العادمة لمصفاة بانياس والنشاطات البشرية خاصة في المحطة ST<sub>1</sub>. بينما كانت النسبة  $C_{17}/Pr$  أقل من الواحد في المحطة ST<sub>2</sub> و ST<sub>4</sub> شتاءً والمحطة ST<sub>3</sub> في الربيع، حيث تشير هذه القيم المنخفضة إلى ازدياد النشاط الميكروبي والتحلل الحيوي في

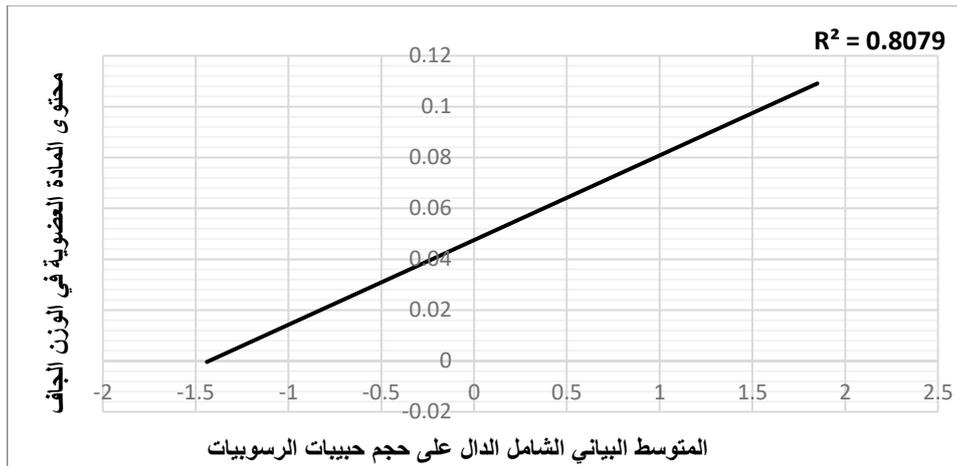
رسوبيات هذه المنطقة (Taroza *et al.*, 2010; محمد وآخرون، 2003a) والتي من الممكن أن تعود إلى إزدياد تدفق النهر في الربيع والشتاء وما يحمله معه من مياه الصرف الصحي ومواد عضوية تحفز عمليات النشاط الحيوي.

الجدول (4): المؤشرات المحددة لمصادر مركبات الـ AHCs في رسوبيات المحطات المدروسة

المؤشر	ST <sub>1</sub>			ST <sub>2</sub>			ST <sub>3</sub>		ST <sub>4</sub>			ST <sub>5</sub>		
	ربيع	صيف	شتاء	ربيع	صيف	شتاء	ربيع	شتاء	ربيع	صيف	شتاء	ربيع	صيف	شتاء
CPI	0.26	0.44	0.62	0.12	0.66	1.165	0.33	0.2	0.36	0.17	0.16	0.43	0.13	0.43
NAR	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-
Pr/Ph	0.5	0.46	0.41	-	0.47	0.35	1.11	1.24	-	-	-	-	0.52	0.25
C <sub>17</sub> /Pr	2.52	1.16	2.65	-	3.13	0.86	0.91	1.11	-	-	0.81	-	1.14	2.02

ملاحظة: الإشارة - تشير إلى أن أحد المركبين الداخليين في تحديد النسبة كان دون حدود الكشف.

هناك عدة عوامل تتحكم بشكل رئيس في تواجد وتوزيع الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في الرسوبيات البحرية، كحجم الحبيبات الرسوبية الذي يلعب دوراً هاماً في تحديد آلية النقل، فالجزيئات الأكبر حجماً سيكون نقلها صعباً بالمقارنة مع الجزيئات الصغيرة التي تنقل بسهولة (Oyedotun, 2016). لوحظ ارتباط محتوى المادة العضوية في رسوبيات المحطات بطبيعة الرسوبيات الموجودة فيها، حيث ارتفعت في الرسوبيات الرملية الناعمة، وكانت منخفضة في الرمل الخشن والحصى (الجدول 6). تُدرست علاقة الارتباط بين حجم الرسوبيات ومحتواها من المادة العضوية، وأوضحت النتائج وجود علاقة إيجابية مباشرة ( $R^2 = 0.8$ ) بين المتوسط البياني الشامل للحجم وبين محتوى الرسوبيات من المادة العضوية (الشكل 11).



الشكل (11): العلاقة بين المتوسط البياني الشامل للرسوبيات المدروسة ومحتواها من المادة العضوية

أكدت العديد من الدراسات على ضعف الارتباط بين التراكيز الإجمالية للهيدروكربونات الأليفاتية ومحتوى الرسوبيات المدروسة من المادة العضوية. كدراسة (Gdara *et al.*, 2019) التي شملت الرسوبيات السطحية لوائي الباي (El Bey) في تونس، حيث بلغ معامل الارتباط ( $R^2 = 0.02$ )، وبالمقابل يوجد دراسات أكدت

على وجود علاقة ارتباط إيجابية مع المادة العضوية بسبب خواص الهيدروفوبية للفحوم الأليفاتية ، حيث تميل للادمصاص على الطور العضوي بشكل عام (Syakti *et al.*, 2013; Harvey and Taylor, 2017). تم في الدراسة الحالية دراسة علاقة الارتباط بين التركيز الكلي للمركبات الأليفاتية AHCS ومحتوى الرسوبيات من المادة العضوية والتي أظهرت وجود ارتباط ضعيف ( $R^2 = 0.129$ ). وهذا لا ينفي الألفة بين هذه المركبات وبين محتوى الرسوبيات من المادة العضوية، لكن معظم الدراسات فسرت الأمر بوجود عوامل أخرى معقدة منها طبيعة المادة العضوية التي تساهم في تقبل وانتقائية امتزاز الملوثات عليها، إذ تختلف من مصدر إلى آخر، وقد يعود الأمر إلى العمليات الحيوية والجيوكيميائية والجيوفيزيائية التي تحدث في المياه البحرية والتي تؤثر على تراكم هذه المركبات في الرسوبيات البحرية، بالإضافة إلى طبيعة المادة العضوية التي تساهم في تقبل وانتقائية امتزاز الملوثات عليها، حيث تختلف من مصدر إلى آخر، كذلك طبيعة المنطقة إذا كانت المياه ضحلة أو عميقة.

### الاستنتاجات والتوصيات:

1. كانت التراكيز الكلية للهيدروكربونات الأليفاتية المدروسة في العينات الرسوبية مرتفعة في فصل الصيف في أغلب المحطات المدروسة بالمقارنة مع الفصلين الآخرين، في حين سجل الربيع أقل التراكيز.
2. كانت التراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في المجال ( $C_{20}-C_{12}$ ) منخفضة بالمقارنة مع المركبات ذات السلاسل الأطول في جميع المحطات المدروسة خلال فصل الصيف.
3. كانت التراكيز الإجمالية للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في المحطة  $ST_1$  هي الأعلى من بين جميع المحطات المدروسة بسبب تأثيرها المباشر بالمياه العادمة الناتجة عن عمليات تكرير و تفرغ و شحن النفط في مصفاة بانياس.
4. تفاوتت التراكيز الكلية للهيدروكربونات الأليفاتية في مصبات الأنهار المدروسة باختلاف جغرافية المنطقة حيث تناقصت التراكيز وفق الآتي:  $ST_4 < ST_5 < ST_3$ ، حيث لوحظ أن الفحوم الأليفاتية ذات الوزن الجزيئي العالي هي الأكثر استقراراً في الوصول إلى البيئة البحرية عن طريق مصبات الأنهار، وبالتالي هذه المركبات هي الأكثر تراكمًا في رسوبيات مصبات الانهار.
5. تعود التراكيز العالية في المحطة  $ST_4$  كونها تشكل حوض شبه مغلق تتخفص فيه عمليات المزج بين المياه البحرية والمياه النهرية، بالإضافة لكون النهر يتلقى تصريفات كبيرة من مياه الصرف الصحي
6. أكدت معظم مؤشرات مصادر الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية أن النشاط البشري والمصادر البترولية المختلفة هي الأساس في تكوين الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في رسوبيات المواقع المدروسة.
7. ارتفعت قيمة مؤشر التحلل الحيوي  $C_{17}/Pr$  وهذا يدل على وجود مدخلات حديثة في أغلب محطات الدراسة.
8. يعتبر الحجم الحبيبي والمادة العضوية المحتواة في الرسوبيات، من العوامل الرئيسة المتحكمة بتوزيع الفحوم الأليفاتية في الرسوبيات الشاطئية.
9. تُعد قيم المعاملات الإحصائية (معامل التشتت، الفرز، الالتواء والتفرطح) مؤشرات جيدة تفيد في تحديد مصدر الرسوبيات والطاقة الديناميكية لوسط الترسيب.

- 10.** العمل على تطبيق القوانين المتعلقة بالحد من وصول الملوثات عموماً والهيدروكربونات الأليفاتية والعطرية خصوصاً إلى البنية البحرية في محاولة للحفاظ على جودة المياه البحرية حماية الكائنات الحية البحرية.
- 11.** ضرورة الاعتماد على الفرز الحبيبي للرسوبيات والاستفادة من المعاملات الإحصائية الترسيبية المتعلقة بها بهدف تحديد طاقة الوسط، وتقييم مدى تراكم الملوثات العضوية والعوامل المؤثرة عليها والمساعدة في ربط نتائج الفرز الحبيبي بتراكيز الملوثات المتراكمة في الرسوبيات.

## المراجع:

- Acosta-González, A. and Marqués, S. (2016). *Bacterial Diversity in Oil-Polluted Marine Coastal Sediments*. Curr. Opin. Biotechnol, Vol. 38, PP: 24-32.
- ATSDR, "Agency for Toxic Substances and Disease Registry", *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. (1995). S. Georgia USA, Vol. 487.
- Bayat, J; Hashemi, S.H; Khoshbakh, K and Deihimfard, R. (2016). *Fingerprinting aliphatic hydrocarbon pollutants over agricultural lands surrounding Tehran oil refinery*. Environ Monit Assess, PP: 188-612.
- Botello, A; Villanueva, S. and Diaz, G. (1997). *Petroleum Pollution in Gulf of Mexico and Caribbean Sea*. Institutede Cienciasdel Mary Limnologia, UNAM, Mexi co D.F., Mexico. Rev Environ Contam Toxicol, Vol. 153, PP: 91-118.
- Dahle, S; Savinov, V. M; Matishov, G. G; Evenset, A. and Naes, K. (2003). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediment of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay*. The Science of the total Environment, Russia, Vol. 306, PP: 57-71.
- Damas, E. Y. C; Clemente, A. C. N. and Medina, C. (2009). *Petroleum hydrocarbon assessment in the sediments of the northeastern Havana littoral, Cuba*. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Vol. 25, (No. 1), PP: 5-14.
- Demaison, G. L. and Moore, G. T. (1980). *Anoxic environments and oil source bed genesis*. AAPG Bulletin, Vol. 64, PP: 1179-1209.
- Doerffer, J. W. (1992). *Oil Spill Response in the Marine Environment*. Ship Research Institute, Technical University of Gdansk, Poland, Pergamon Press, PP: 391.
- Folk, R. L. and Ward, W. C. (1957). *Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters*. Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 27, PP: 3-26.
- Folk, R. L. (1974). *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill Publishing Co. Austin, TX, PP: 182.
- Gao, X. and. Chen, S. (2008). *Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons*, Estuarine, Coastal and Shelf Science., Vol. 80, (No. 1), PP: 95-102.
- Ghadeer. S. GH. (2017). *Textural Characteristics and distribution of Coastal Sediments in the northern section of the Syrian continental shelf*. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series, Vol. 39, PP: 73-87.
- Gdara, I; Zrafi, I; Balducci, C; Cecinato, A. and Ghrabi, A. (2019) *First Investigation of Seasonal Concentration Behaviors and Sources Assessment of Aliphatic Hydrocarbon in Waters and Sediments from Wadi El Bey, Tunisia*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology.

- Goldberg, E. D. (1976). *"Petroleum hydrocarbons. The health of oceans"*. UNESCO. Press, PP: 117-136.
- Goswami, P; Ohura, T; Guruge, K. S; Yoshioka, M; Yamanaka, N; Akiba, M. and Munuswamy, N. (2016). *Spatio-temporal distribution, source, and genotoxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine and riverine sediments from southern India*. Ecotoxicol. Environ. Saf, Vol. 130, PP: 113-123.
- Harji, A. R. R; Yvena, A. and Bhosle, N. B. (2008). *Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi estuary and the Marmugoa harbour, west coast of India*. Environment International, Vol. 34, (No. 7), PP: 959-965
- Harvey, H. R; and Taylor, K. A. (2017). *Alkane and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and benthic invertebrates of the northern Chukchi Sea*. Deep-Sea Research Part II 144, PP: 52-62.
- Heiri, O; Lotter, A. F. and Lemcke, G. (2001). *Loss on ignitions a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results*. Journal of paleolimnology Netherlands, Vol. 25, PP: 101-110.
- Hostettler, F. D; Pereira, W. E; Kvenvolden, K. A; Van Geen, A; Luoma, S. N; Fuller, C.C. and Anima, R. (1999). *A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores*. Mar. Chem, Vol. 64, PP: 115-127.
- Khillare, P. S; Hasan, A. and Sarkar, S. (2014). *Accumulation and risks of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals in tropical urban soils*. Environ. Monit. Assess, Vol. 186, PP: 2907-2923. [CrossRef] [PubMed].
- Kolattukudy, P.E; Ed. I.N. (1976). *Chemistry and Biochemistry of natural waxes*. Elsevier: Amsterdam, PP: 418.
- Liu, L. Y; Wang, J. Z; Guan, Y. F. and Zeng, E. Y. (2012). *Use of aliphatic hydrocarbons to infer terrestrial organic matter in coastal marine sediments of China*. Mar Pollut Bull, Vol. 64, PP: 1940-1946.
- Mille, G; Asia, L; Guiliano, M; Mallert, L. and Doumenq, P. (2007). *Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of FOS area, France)*. Marine Pollution Bulletin, Vol. 54, PP: 566-577.
- Ogrinc, N; Fontolan, G. and Fagneli, J. (2005). *Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation*. Journal of Marine Chem, Vol. 95, PP: 163-181.
- Onyema, M. O, Ofodile, S. E. and Osuji, L. C. (2015). *Characterization of petroleum hydrocarbons in post-burn crude oil-spilled soils, Gokana, Rivers State, Nigeria*. J. Appl. Sci. Environ. Manage, Vol. 19, (No. 4), PP: 719-724.
- Osuji, L. C. (2011). *Petroleum chemistry and toxicology in theory and practice*. Jesso International, Owerri, Nigeria, PP: 247-251.
- Poppe, L. J; Eliason, A. H. and Hastings, M. E. (2004). *A Visual Basic program to generate grain-size statistics and to extrapolate particle distributions*. Computers and Geosciences, Vol. 30, PP: 791-795.
- Rojo, F. (2009). *Degradation of Alkanes by Bacteria*. Environmental Microbiology, Vol. 11, (No. 10), PP: 2477-2490.
- Sahu, B. K. (1964). *Depositional mechanisms from the size analysis of classic sediments*. Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 34, PP: 73-83.

- Syakti, A. D; Hidayati, N. V; Hilmi, E; Piram, A. and Doumenq, P. (2013). *Source apportionment of sedimentary hydrocarbons in the Segara Anakan Nature Reserve, Indonesia*. Mar Pollut Bull, Vol. 74, PP: 141-148.
- Tarozo, R; Frena, M. and Madureira, L. A. S. (2010). *Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna estuarine system, South Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons*. J Braz Chem Soc, Vol. 21, (No. 12), PP: 2308-2318.
- UNEP, "United Nations Environment Program". (1992). *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments*. Reference Methods for Marine Pollution Studies, PP: 78.
- Vilmin, L; Mogollón, J. M; Beusen, A. H. W. and Bouwman, A. F. (2018). *Forms and subannual variability of nitrogen and phosphorus loading to global river networks over the 20th century*. Global and Planetary Change, Vol. 36.
- Walters, C. and Clifford. (2007). *The origin of petroleum*. ExxonMobil Research and Engineering Co. Annandale, January, NJ 08801. DOI: 10.1007/978-0-387-25789-1-2.
- Wang, C; Wang, W; He, S; Du, J. and Sun, Z. (2011). *Sources and distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Yellow River Delta Nature Reserve, China*. Applied Geochem, Vol. 26, (No. 8), PP: 1330-1336. Doi: 10.1016/j.apgeochem.2011.05.006.
- Wang, S; Liu, G; Yuan, Z. and Da, C. (2018). *n-Alkanes in sediments from the Yellow River Estuary, China: Occurrence, sources and historical sedimentary record*. Ecotoxicology and Environmental Safet, Vol. 150, PP: 199-206.
- قره علي، أحمد، (1996). *توزيع مركبات ألكيل بنزن الخطية (LAB) وسلفونات ألكيل بنزن الخطية (LAS) في مياه الساحل المقابل لمدينة اللاذقية وتحديدها بطرائق الكروماتوغرافيا*. أطروحة ماجستير، كلية العلوم جامعة تشرين، سورية.
- كراوي، حازم، (2000). *دراسة مخبرية لتفكك الفحوم الهيدروجينية النفطية في المياه البحرية*. أطروحة ماجستير في الكيمياء العضوية، المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.
- محمد، عصام؛ علاء الدين، فاتن؛ محفوظ هند، (2003a). *مساهمة في دراسة توزيع المركبات الهيدروكربونية الأليفاتية (AHCS) في رسوبيات ومياه شاطئ بانياس*. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم الأساسية، المجلد 25، (العدد 14)، ص 91-114.
- محمد، عصام؛ حويجة، عماد؛ ناصر، محمد، (2009). *توزيع الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (AHS) في الرسوبيات الشاطئية البحرية لمصب نهر الكبير الجنوبي*. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم الأساسية، المجلد 31، (العدد 2)، ص 89-101.

