



مجلة غريان للتقنية

مجلة علمية محكمة تصدر عن المعهد العالي للعلوم والتقنية غريان

غريان - ليبيا

العدد الرابع: ديسمبر 2018

مجلة غريان للتقنية



مجلة علمية محكمة

تصدر عن المعهد العالي للعلوم والتقنية غريان

العدد الرابع ديسمبر 2018 م.

الترقيم الدولي: ISSN (Print) 2518-5993

ISSN (Online) 2521-9308

رقم الإيداع القانوني للمجلة بدار الكتب الوطنية

(116 / 2016 دار الكتب الوطنية)

تنويه

1- إن الآراء والأفكار والمعلومات العلمية وغيرها مما ينشر في المجلة بأسماء كتابها تكون على مسؤوليتهم ولا تتحمل المجلة المسؤولية عن ذلك .

2- توجه البحوث والمقالات العلمية والمراسلات الأخرى إلى هيئة تحرير مجلة غريان للتقنية على العنوان التالي :

البريد الإلكتروني : [ghjt2016 @ gmail.com](mailto:ghjt2016@gmail.com)

هاتف : 0913506053 .

3- يتم الاتفاق على الإعلانات بالمجلة مع هيئة التحرير .

4- حقوق الطبع والنشر محفوظة ويسمح باستعمال ما ينشر في هذه المجلة بشرط الإشارة إلى مصدره.

مجلة غريان للتقنية

مجلة علمية محكمة تصدر سنوياً عن المعهد العالي للعلوم والتقنية غريان

هيئة التحرير :	
المشرف العام	د. ميلود محمد يونس
رئيس التحرير	د. احمد رمضان خبيز
مدير التحرير	أ. د. عبدالعاطي الهادي العالم
عضواً	أ. محمد رجب بيوض
عضواً	أ. محمد محمود الغرياني
عضواً	أ. عبدالباسط محمد على

فهرس المحتويات

الصفحة	الموضوع
7	مقدمة وكلمة المجلة
9	أهداف وقواعد النشر بالمجلة
10	دعوة للمشاركة

الصفحة	الأوراق البحثية باللغة العربية
12	استخدام حرارة ماء تبريد المحرك لتشغيل منظومة التبريد الامتصاصية لتكييف هواء السيارة حيدر حاتم عبد الصاحب
26	تعيين تركيز الرصاص والزئبق في مجموعة من التوابل في السوق المحلية في مدينة طرابلس أمانى عبد السلام علي احمد، مفيدة محمد الفيض، ربيعة عمار النويصري، عبد الناصر البشير عمر، امال عبدالسلام علي احمد، عبد العالي موسى سعد، عبد السلام علي عيسى
41	تلوث المياه الجوفية بالعناصر الثقيلة بمنطقة طرابلس أحمد أبو العيد قنفود، كوثر مسعود حمادي

English Research Papers	Page
<p>Corrosion Evaluation Caused by Activity of Sulfate Reducing Bacteria (SRB) During Shutdown Period in Waha Oil Field.</p> <p>Abduraof Alamari , Hakim Shabani, Eslam Asser, Abdul Quddus Hosen</p>	4
<p>Region of Interest Based Lossy-Lossless Hybrid Compression Technique for Medical Images Using DWT and GSM</p> <p>Seddeq E. Ghrare, Esam Elost.</p>	17
<p>Orientation Angles Quantification for Commingled Fibre/Polypropylene Engineering Fabric Using Partly-Computerized Edge-Detection Image Processing Technique</p> <p>Farag Abdiwi</p>	28
<p>Influence of water on the structure of anion deficient perovskite $BaSr_2TaO_{5.5}$</p> <p>Labib. A. Awin, Brendan.J. Kennedy and Abduladhim Ali Alarabi</p>	40
<p>Estimating Ground Water Aquifer Transmissivity Using well Specific Capacity Data For Tazerbo Wellfield, SE - Libya.</p> <p>Lubna S. Ben Taher</p>	54

مقدمة العدد الرابع

الحمد لله الذي وفقنا في أن نضع بين أيديكم العدد الرابع من مجلتكم "مجلة غريان للتقنية"، و برغم التحديات ، فقد حافظنا على ما التزمنا به من البداية ، و ذلك بالمحافظة على مصداقية المجلة و ما ينشر فيها من ورقات بحثية في مجالات متعددة في العلوم و التقنية لتمتاز بالرصانة و المنهجية العلمية ، و حرصنا على اختيار محكمين لديهم خبرة و أمانة علمية في تخصصاتهم.

إننا ندرك أن المجلة كمنبر علمي للباحثين ليست الوحيدة في عالم متسارع يعج بأعداد كبيرة من المجالات و المنشورات العلمية المرموقة، خاصة ممن سبقونا بمراحل في هذا الدرب، لكننا و كلنا ثقة عازمون على أن نرتقي لنصل إلى المستوى الذي يليق بمؤسسة علمية تجاوز عمرها ربع قرن من الزمان .

إن الدول و الأمم تتبوأ المكانة العظيمة من خلال إنتاجها العلمي و مساهمتها في البحوث في مختلف العلوم و التقنية و دورها في إحداث تطور و تقدم في العالم ، و بلادنا يجب أن تعطي الاهتمام المستحق لهذا الجانب المهم من خلال التشجيع و التحفيز و تخصيص الأموال و إنشاء المراكز البحثية المزودة بأحدث المعدات و الإمكانيات الموكبة للعصر ، حتى تتاح لجيل المستقبل فرص النجاح في إحداث نهضة حقيقية في بلادنا التي تعثرت فيها البرامج الناجحة.

وإن المجلة تفسح المجال للباحثين لنشر بحوثهم في التخصصات التالية :

1. التقنيات الميكانيكية و المواد الهندسية .
2. التقنيات الكهربائية و الإلكترونية .
3. التقنيات الكيميائية و النفطية و البيئية .
4. التقنيات المدنية و الإنشائية .
5. تقنيات الحاسوب و الإدارة.
6. العلوم التطبيقية

يحتفل العدد الرابع من مجلة غريان للتقنية ببحوث عديدة وورقات علمية تمتاز بالإبداع و
التنوع و بمشاركة من مؤسسات تعليمية في ربوع الوطن الواحد .

إننا نجدد ترحيبنا بمشاركةكم بورقات علمية و بحوث مبتكرة في هذه المجلة الواعدة ، التي
تسعى للتميز بين المجالات العلمية ، كما أننا بانتظار ملاحظاتكم و مقترحاتكم و النقد البناء
لقناعتنا التامة بأن ذلك هو السبيل لتطوير المجلة و استمرارها .

هيئة تحرير المجلة

أهداف وقواعد النشر بالمجلة

أولاً : أهداف المجلة :

- 1- نشر الأبحاث العلمية المتخصصة والتي لم يسبق نشرها .
- 2- الاهتمام بالبحث العلمي التطبيقي وإبراز النشاطات العلمية .
- 3- إتاحة الفرصة للباحثين لنشر أبحاثهم المبتكرة .

ثانياً : قواعد النشر بالمجلة :

- 1- تقبل المجلة البحوث للنشر سواء كانت مكتوبة باللغة العربية أو بالإنجليزية .
- 2- الالتزام بكتابة البحوث بإحدى الطرق المعتمدة بدور النشر العالمية (IEEE).
- 3- أن لا تتجاوز صفحات البحث خمس عشرة صفحة .
- 4- تتم الإشارة إلى مصادر البحث بأرقام متسلسلة وفقاً لترتيب ورودها بالبحث .
- 5- يراعى في تسلسل كتابة المراجع اللغة العربية ثم الإنجليزية .
- 6- تتم كتابة اسم أو أسماء الباحث ودرجتهم العلمية ومؤسساتهم التعليمية مع عنوان البريد الإلكتروني لاسم الباحث الرئيسي فقط .
- 7- تتم كتابة خلاصة البحث باللغة العربية والإنجليزية معاً لكل الأبحاث المنشورة بالعربية والإنجليزية .
- 8- لا يتم إرجاع الأبحاث إلى مقدميها في حالة رفض لجنة التحكم للبحث مع توضيح الأسباب التي أدت إلى رفض البحث، على أن تتعهد هيئة تحرير المجلة بحفظه وعدم نشره .
- 9- أن تقدم الأبحاث في نسخة أصلية وصورتين إلى جانب (CD) ومطبوعة على برنامج (Microsoft Word) .
- 10- كتابة البحوث باللغة العربية تتم باستعمال خط (Simplified Arabic) بنمط داكن للعناوين الرئيسية (16) ونمط (12) للكتابة والأسماء وعناوين البحوث .

دعوة للمشاركة

تدعو،، هيئة تحرير مجلة غريان للتقنية السادة والسيدات أعضاء هيئة التدريس وكل من لديه الخبرة والاهتمام بالبحث العلمي إلى المشاركة والمساهمة في تفعيل هذه المجلة عن طريق تقديم البحوث والدراسات في المجالات التالية :

- ❖ التقنيات الميكانيكية والمواد الهندسية .
- ❖ التقنيات الكهربائية والإلكترونية .
- ❖ التقنيات الكيميائية والنفطية والبيئية .
- ❖ التقنيات المدنية والإنشائية .
- ❖ تقنيات الحاسوب والإدارة .

تتولى هيئة تحرير المجلة إحالة البحث إلى محكمين من ذوي الاختصاص في مجال البحث، وسوف تكون موضع تقدير واحترام وستنشر وفقاً لضوابط وقواعد النشر بالمجلة .

بحوث ودراسات باللغة العربية

استخدام حرارة ماء تبريد المحرك لتشغيل منظومة التبريد الامتصاصية لتكييف هواء السيارة

حيدر حاتم عبد الصاحب

المعهد العالي للعلوم والتقنية غريان

haiderhatem2@yahoo.com

Abstract :

It is known that one- third of the energy generated by combustion of fuel in internal combustion engines transfer to the walls of engine parts and causing their temperature to rise. This lost energy is extracted by the water cooling system. This paper is addressed to investigate the possibility of using a lost heat to drive absorption refrigeration system as an alternative system for car air conditioning. Lithium Bromide – water absorption refrigerator is suggested for this application. A theoretical analysis of the system has been carried out to maximize its cooling potential. The study was conducted on the 6-cylinder petrol engine and it is found that the wasted energy from the engine cooling system is ranged between 10.8 kW at engine speed 500 rpm to 77.6 kW at engine speed 2000 rpm. In this research was calculated the cooling capacity and of the coefficient of performance of the system at different temperature in the condenser and evaporator and noted that the low level of the water temperature did not allow the refrigeration system to produce continuous cooling corresponding to engine speeds at a low evaporator temperature (less than 22 °C) , especially at hot weather condition (at 45 °C).

المخلص:

كما هو معلوم إنه حوالي ثلث الطاقة الناتجة من احتراق الوقود في محركات الاحتراق الداخلي تنتقل إلى جدران أجزاء المحرك وتتسبب بارتفاع درجة حرارتها وهذه الطاقة الحرارية المفقودة تسحب بواسطة ماء تبريد المحرك. يتناول هذا البحث التحقق من إمكانية استخدام الطاقة الحرارية المفقودة إلى أجزاء المحرك والمسحوبة بواسطة ماء تبريد المحرك لإدارة منظومة تبريد امتصاصية لغرض تشغيل جهاز تكييف هواء السيارة وتبريد هواء حيز الجلوس. واقترحت منظومة التبريد الامتصاصية بروميد الليثيوم _ ماء لهذا التطبيق وتم أنجاز تحليل نظري للمنظومة للحصول على أفضل أداء. وأجريت الدراسة لسيارة محرك بنزين ذو ست

اسطوانات ووجد أن الطاقة المطروحة من منظومة تبريد محرك السيارة تتراوح بين 10.8 kW عندما كانت سرعة دوران المحرك 500 rpm إلى 77.6 kW عندما تكون سرعة دوران المحرك 2000 rpm. تم حساب سعة التبريد ومعامل أداء المنظومة عند درجات حرارة مختلفة في المكثف والمبخر ولوحظ أنه في الأجواء الحارة وعندما تكون درجة حرارة المكثف مرتفعة (45 °C) فإنه لا يمكن الحصول على تبريد مستمر من المنظومة ودرجات حرارة تبريد في المبخر منخفضة (أقل من 22 °C) ويرجع السبب في ذلك إلى المستوى المنخفض لدرجة حرارة ماء تبريد المحرك.

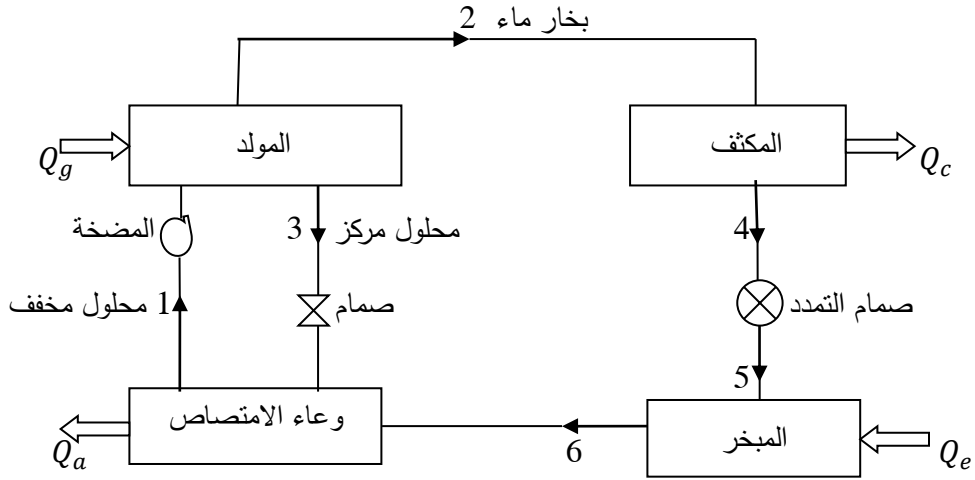
المقدمة :

منظومة تكييف هواء السيارات في الوقت الحالي تشغل تبعاً لدورة التبريد الأنضغاطية وفي هذه الدورة يستخدم الضاغط وهو يحتاج إلى طاقة كبيرة لكي يعمل، وهذه الطاقة تأخذ من قدرة المحرك وبالتالي يقلل من كفاءة محرك السيارة لذلك تجرى البحوث الآن للاستفادة من الطاقة الحرارية المنتقلة إلى جدران أجزاء المحرك والمسحوبة بواسطة ماء التبريد لتشغيل منظومة التبريد الامتصاصية وتشغيل منظومة تكييف هواء السيارة.

تعتمد منظومة التبريد الامتصاصية على ظاهرة تواجد بعض المواد الصلبة والسائلة عند تبريدها يمكنها امتصاص بعض المواد الأخرى وعند إعادة تسخينها تتخلص منها. وتعرف المواد الصلبة والسائلة بالمواد الماصة absorbers والمواد الأخرى موائع التبريد refrigerants. ويوجد نوعان من منظومة التبريد الامتصاصية شائعة الاستعمال وهما: 1- منظومة التبريد الامتصاصية تستخدم الأمونيا كمائع للتبريد والماء كمادة ماصة وهذه المنظومة تستخدم في مجال التبريد والتجميد بدرجات حرارة منخفضة. 2- منظومة التبريد الامتصاصية تستخدم الماء كمائع للتبريد وملح بروميد الليثيوم كمادة ماصة وهي تستخدم في مجالات تكييف الهواء والتي اقترحت للاستخدام في هذا البحث [1].

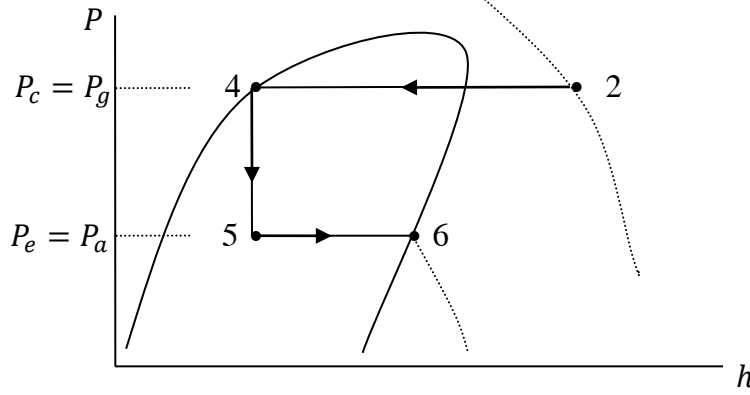
تحتاج منظومة التبريد الامتصاصية إلى طاقة حرارية ويمكن استخدام أي مصدر متوفر للطاقة مثل الغازات الطبيعية أو الطاقة الشمسية أو الكهرباء أو حرارة ماء تبريد محرك السيارة كما اقترح في هذا البحث. يوضح الشكل (1) مكونات منظومة بروميد الليثيوم_ماء الامتصاصية وفيها نلاحظ أنه عند إضافة حرارة (Q_g) في المولد Generator - وهي الحرارة المسحوبة من ماء تبريد المحرك - يتبخر الماء الموجود في المحلول، وعند طرد الحرارة (Q_c) خلال المكثف Condenser يتكثف بخار الماء إلى ماء سائل، وبعد تمدد الماء المتكثف من الضغط العالي (ضغط المكثف P_c) إلى الضغط المنخفض (ضغط

المبخر (P_e) يتبخر الماء في المبخر Evaporator ممتصاً الحرارة (Q_e) من المكان المبرد. داخل وعاء الامتصاص Absorber يتم اختلاط بخار الماء المتولد في المبخر بالمحلول المركز الراجع من المولد عبر صمام تمدد للحصول على المحلول المخفف. وتتم خلال عملية الامتصاص طرد الحرارة (Q_a) . وتعمل المضخة على سريان المحلول المخفف وزيادة ضغطه من ضغط وعاء الامتصاص (P_a) إلى ضغط المولد (P_g).



الشكل (1): أجزاء منظومة التبريد الامتصاصية

ويوضح الشكل (2) مخطط الضغط _ الانتالبي للماء (مائع التبريد) في منظومة بروميد الليثيوم _ ماء الامتصاصية وحسب نقاط الحالات الموضحة في الشكل (1).



الشكل (2): مخطط الضغط _ الانتالبي للماء في منظومة بروميد الليثيوم _ ماء الامتصاصية
 التحليل الرياضي:

المنظومة المقترحة في هذا البحث يتم تشغيلها بواسطة الماء الساخن الذي يدور في منظومة تبريد محرك السيارة. ومقدار الحرارة المطرودة خلال مشع السيارة Q_{rad} يمكن حسابها بالمعادلة:

$$Q_{rad} = m_w C_p (T_{w,in} - T_{w,out}) \quad (1)$$

m_w معدل تدفق ماء تبريد المحرك. ويعتمد على سرعة دوران المحرك ومن دراسة سابقة [2] يكون:

$$m_w = 0.001 N - 0.1243 \quad \{kg/s\} \quad (2)$$

N سرعة دوران المحرك $\{rpm\}$.

درجتي حرارة دخول وخروج الماء من مشع السيارة على الترتيب. ويمكن حسابهما اعتماداً على دراسة سابقة [2] ويكون:

$$T_{w,in} = 0.006 N + 71.19 \quad \{^{\circ}C\} \quad (3)$$

$$T_{w,out} = 0.004 N + 65.32 \quad \{^{\circ}C\} \quad (4)$$

وبفرض أن درجة حرارة المولد T_g أقل بـ $5^{\circ}C$ من درجة حرارة ماء تبريد المحرك الساخن ($T_{w,in}$) أي أن [3]:

$$T_g = T_{w,in} - 5 \quad (5)$$

ونفرض أن المولد يستطيع أن يمتص 50% من الحرارة المستخلصة من ماء تبريد المحرك في المشع أي أن:

$$Q_g = 0.5 Q_{rad} \quad (6)$$

أي أن فاعلية المبادل الحراري المستخدم تكون 0.5 [4].

يحتوي المكثف والمبخر على الماء وبخاره فقط لذلك فإن الضغط المناظر لدرجات حرارة عمل كل منهما هو ضغط التشبع (P_{sat}) لبخار الماء. إضافة إلى ذلك فإن ضغط المولد P_g يساوي ضغط المكثف P_c ، وأن ضغط وعاء الامتصاص P_a يساوي ضغط المبخر P_e أي أن:

$$P_c = P_g = P_2 = P_3 = P_4 = P_{sat. at T_c} \quad (7)$$

$$P_e = P_a = P_1 = P_5 = P_6 = P_{sat. at T_e} \quad (8)$$

T_c درجة حرارة المكثف. و T_e درجة حرارة المبخر.

معدل تدوير بروميد الليثيوم بين المولد ووعاء الامتصاص يخضع لاتزان الكتلة التالي:

$$m_1 x_1 = m_3 x_3 \quad (9)$$

x_1 تركيز المحلول المخفف في النقطة (1) وهو يعتمد على ضغط المبخر ودرجة حرارة وعاء الامتصاص أي أن:

$$x_1 = f(T_a, P_e) \quad (10)$$

x_3 تركيز المحلول المركز في النقطة (3) وهو يعتمد على ضغط المكثف ودرجة حرارة المولد أي أن:

$$x_3 = f(T_g, P_c) \quad (11)$$

m_1 معدل تدفق كتلة المحلول المخفف. و m_3 معدل تدفق كتلة المحلول المركز.

وأن أتران الكتلة الكلية يكون:

$$m_2 = m_1 - m_3 \quad (12)$$

m_2 معدل تدفق كتلة بخار الماء الخارج من المولد.

معادلة الاتزان الحراري خلال المولد تكون:

$$Q_g = m_2 h_2 + m_3 h_3 - m_1 h_1 \quad (13)$$

h_2 الانتالبي (المحتوى الحراري) لبخار الماء الخارج من المولد. h_1 الانتالبي (المحتوى الحراري) للمحلول المخفف الداخل إلى المولد. h_3 الانتالبي (المحتوى الحراري) للمحلول المركز الخارج من المولد.

ويمكن حساب سعة تبريد المنظومة من المعادلة التالية:

$$Q_e = m_2 (h_6 - h_5) \quad (14)$$

h_5 و h_6 الانتالبي (المحتوى الحراري) لبخار الماء الداخل والخارج من المبخر على الترتيب.

معامل أداء المنظومة يكون:

$$COP = \frac{Q_e}{Q_g} \quad (15)$$

خواص الماء و خواص محلول بروميد الليثيوم_ماء عند مختلف الضغوط ودرجات الحرارة وتركيز المحلول تم أخذها من المرجع [5].

النتائج والمناقشة:

تم حل المعادلات الحاكمة لمنظومة التبريد وملاحظة تصرف المنظومة عند ظروف تشغيل مختلفة مؤثرة على أداء المنظومة. حيث تم فرض أن درجتي حرارة المكثف ووعاء الامتصاص متساويتان وأخذت قيم لهما تتراوح بين 35°C إلى 45°C . وأخذت قيم لدرجة حرارة المبخر تتراوح بين 5°C إلى 22°C . بينما درجة حرارة المولد محددة وتعتمد على درجة حرارة ماء تبريد محرك السيارة.

يبين الشكل (3) مقدار الطاقة الحرارية المستخلصة من ماء تبريد المحرك أثناء مروره في المشع مع تغير سرعة دوران المحرك. ونلاحظ أنه عند زيادة سرعة الدوران تزداد الطاقة المستخلصة من ماء التبريد وذلك بسبب زيادة طاقة احتراق الوقود في المحرك وبالتالي زيادة الطاقة الحرارية المنقلة إلى أجزاء المحرك ويؤدي ذلك إلى زيادة درجة حرارة ماء تبريد المحرك الداخل إلى المشع.

الأشكال من (4) إلى (9) توضح سعة التبريد ومعامل أداء المنظومة عند درجات حرارة مختلفة في المكثف والمبخر. وفي جميع هذه الأشكال نلاحظ أنه عند زيادة سرعة دوران المحرك تزداد سعة التبريد

ومعامل أداء المنظومة وذلك بسبب الزيادة في طاقة احتراق الوقود والذي يسبب زيادة درجة حرارة ماء تبريد المحرك وبالتالي زيادة درجة حرارة البخار المتكون في المولد.

كذلك نلاحظ في الأشكال من (4) إلى (9) أنه عند زيادة درجة حرارة المبخر تزداد سعة التبريد ومعامل أداء المنظومة وذلك بسبب زيادة كمية بخار الماء (مائع التبريد) المتحرر في المولد في هذه الحالة.

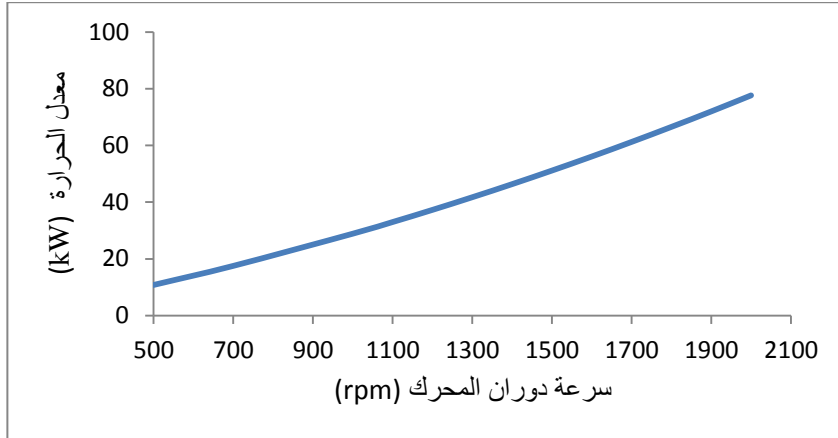
الشكل (4) يبين أنه عندما تكون درجة حرارة المكثف - وعاء الامتصاص 35°C فإن المنظومة تنتج تبريد من بداية تشغيل المحرك أي عند سرعة الدوران المنخفضة (500 rpm) ولكل درجات حرارة المبخر التي تكون أعلى من 5°C . ونلاحظ في هذا الشكل أنه عندما تكون درجة حرارة المبخر 5°C تتراوح سعة التبريد بين 1.62 kW عند سرعة دوران المحرك 500 rpm إلى 24.38 kW عند سرعة دوران 2000 rpm وأن سعة التبريد تكون كافية (حوالي 6 kW) عند سرعة دوران المحرك 920 rpm. وعندما تكون درجة حرارة المبخر 10°C تتراوح سعة التبريد بين 3.32 kW عند سرعة دوران المحرك 500 rpm إلى 28 kW عند سرعة دوران 2000 rpm وأن سعة التبريد تكون كافية عندما تصل سرعة دوران المحرك إلى 720 rpm. وعندما تكون درجة حرارة المبخر 15°C تتراوح سعة التبريد بين 3.94 kW عند سرعة دوران المحرك 500 rpm إلى 30.04 kW عند سرعة دوران 2000 rpm وأن سعة التبريد تكون كافية عندما تصل سرعة دوران المحرك إلى 640 rpm.

الشكل (5) يبين معامل أداء المنظومة عندما تكون درجة حرارة المكثف - وعاء الامتصاص 35°C ونلاحظ أنه عندما تكون درجة حرارة المبخر 5°C يتراوح معامل الأداء من 0.30 إلى 0.62 عندما تزداد سرعة دوران المحرك من 500 rpm إلى 2000 rpm وعند سرعة الدوران (920 rpm) التي تنتج التبريد الكافي يكون معامل الأداء 0.45. وعندما تكون درجة حرارة المبخر 10°C يتراوح معامل الأداء من 0.61 إلى 0.72 عندما تزداد سرعة دوران المحرك من 500 rpm إلى 2000 rpm وعند سرعة الدوران (720 rpm) التي تنتج التبريد الكافي يكون معامل الأداء 0.66. وعندما تكون درجة حرارة المبخر 15°C يكون معامل الأداء تقريباً مستقر و يتراوح بين 0.73 إلى 0.77 عندما تزداد سرعة دوران المحرك من 500 rpm إلى 2000 rpm وعند سرعة الدوران (640 rpm) التي تنتج التبريد الكافي يكون معامل الأداء 0.752.

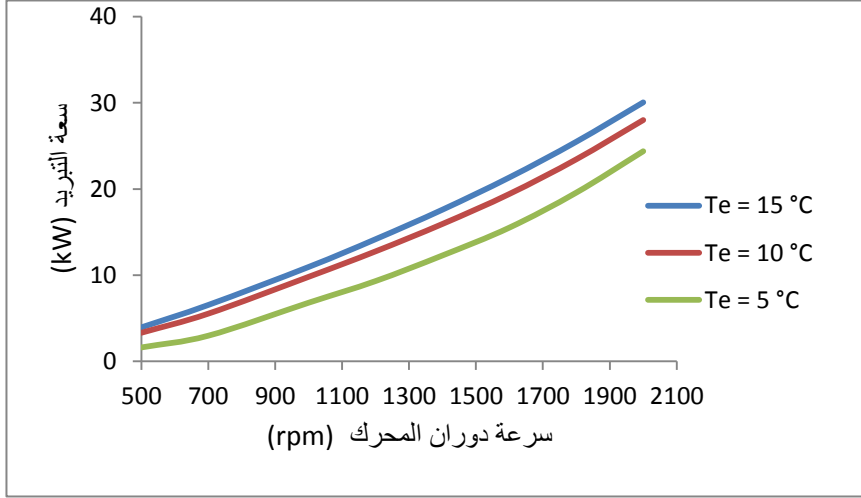
الشكلان (6) و(7) يوضحان تأثير زيادة درجة حرارة المكثف - وعاء الامتصاص إلى 40°C على سعة التبريد ومعامل أداء المنظومة. ونلاحظ عندما تكون درجة حرارة المبخر 10°C فإن المنظومة تبدأ

بإنتاج تبريد عندما تصل سرعة دوران المحرك أعلى من 1200 rpm وتتراوح سعة التبريد عند درجة التبخير هذه بين 0 عندما تكون سرعة دوران المحرك أقل من 1200 rpm إلى 18.45 kW عندما تكون سرعة دوران المحرك 2000 rpm. وعندما تكون درجة حرارة المبخر 15°C فإن المنظومة تنتج تبريد مستمر ومن بداية تشغيل المحرك أي عند سرعة الدوران المنخفضة (500 rpm) وتتراوح سعة التبريد عند درجة التبخير هذه بين 1.45 kW إلى 26.06 kW. وكذلك وعندما درجة حرارة المبخر 20°C نلاحظ أن المنظومة تنتج تبريد مستمر ومن بداية تشغيل المحرك وتتراوح سعة التبريد عند درجة التبخير هذه بين 4 kW إلى 30 kW ويمعامل أداء مستقر يتراوح بين 0.73 إلى 0.77.

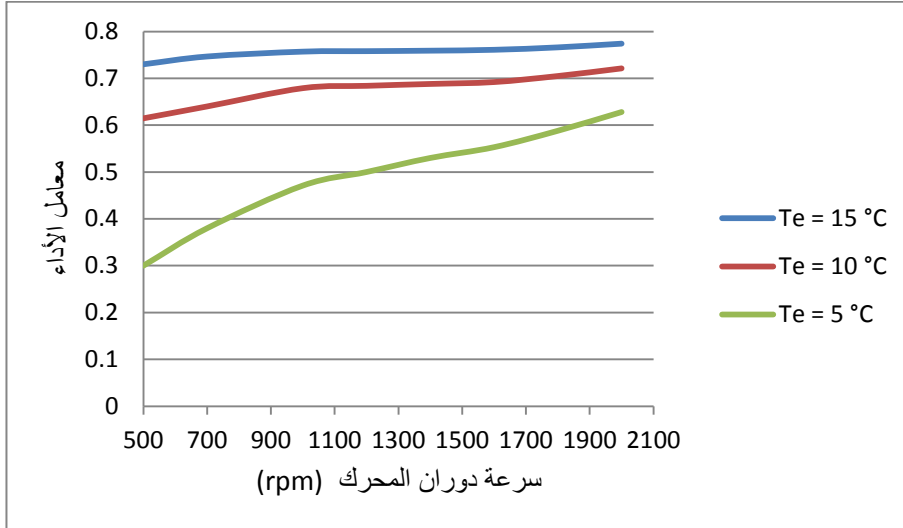
يوضح الشكلان (8) و (9) سعة التبريد ومعامل أداء المنظومة عندما تزداد درجة حرارة المكثف - وعاء الامتصاص إلى 45°C . ونلاحظ وعند هذه درجة التكثيف العالية (الأجواء الحارة جداً) أن التبريد المستمر عند كل سرعات المحرك لا يمكن إنتاجه عندما تكون درجة حرارة المبخر أقل من 22°C . وعند هذه درجة التبخير تتراوح سعة التبريد من 1 kW إلى 27 kW ويتراوح معامل أداء المنظومة من 0.18 إلى 0.69. بينما نلاحظ عندما تكون درجة حرارة المبخر 20°C فإن المنظومة تبدأ بإنتاج تبريد عندما تكون سرعة دوران المحرك أكبر من 1000 rpm وتتراوح سعة التبريد بين 0 إلى 23.43 kW. وعندما تكون درجة حرارة المبخر 18°C فإن المنظومة تبدأ بإنتاج تبريد عندما تكون سرعة دوران المحرك أكبر من 1600 rpm وتكون سعة التبريد 7.94 kW عند سرعة دوران 1800 rpm وتزداد إلى 14.47 kW عند سرعة دوران 2000 rpm.



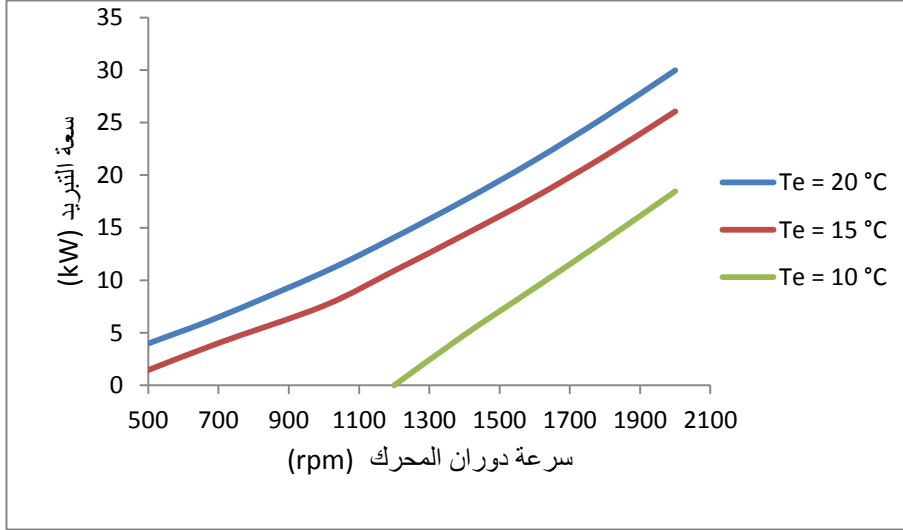
الشكل (3): معدل الحرارة المستخلصة في المشع من ماء تبريد المحرك.



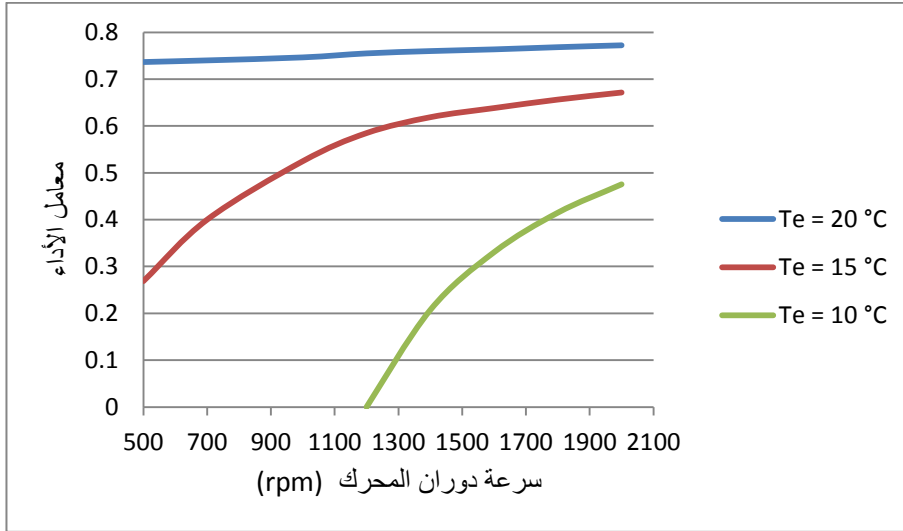
الشكل (4): يبيّن سعة تبريد المنظومة مع سرعة دوران المحرك عند $T_c = T_a = 35^\circ C$ ودرجات حرارة مختلفة في المبخر.



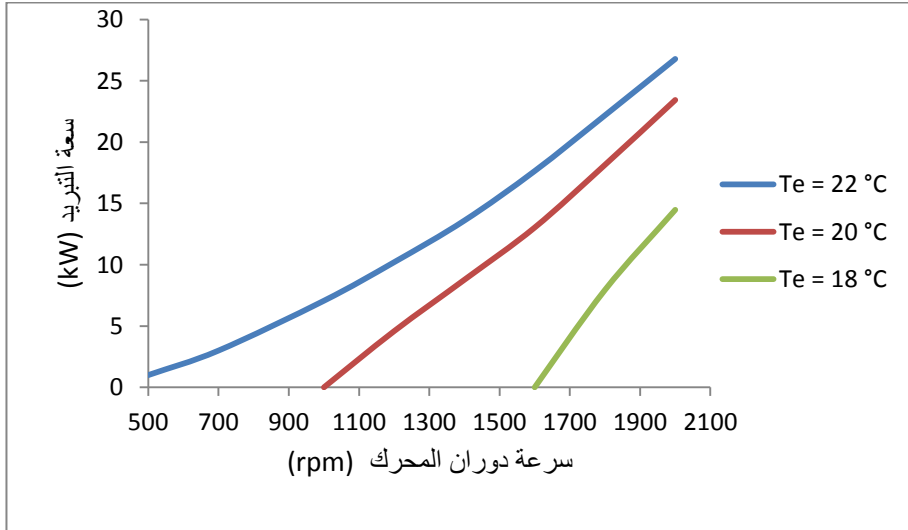
الشكل (5): يبيّن معامل أداء المنظومة مع سرعة دوران المحرك عند $T_c = T_a = 35^\circ C$ ودرجات حرارة مختلفة في المبخر.



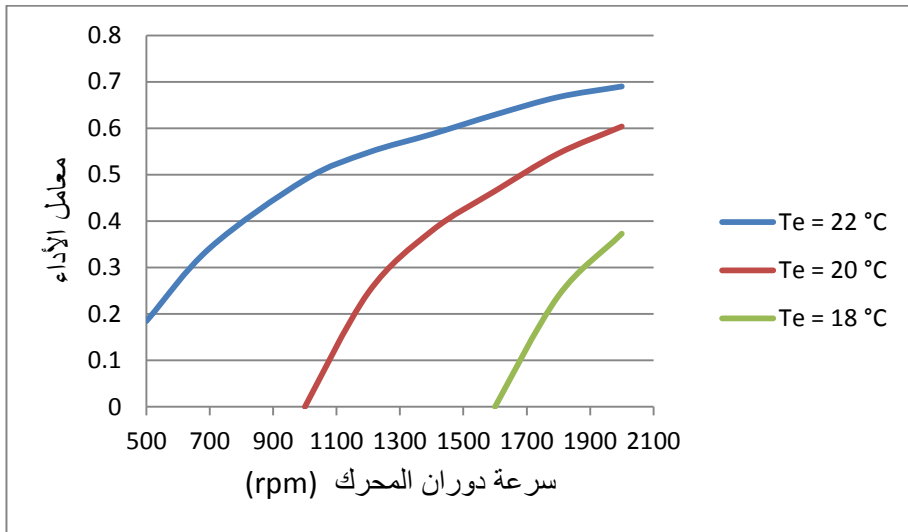
الشكل (6): يبين سعة تبريد المنظومة مع سرعة دوران المحرك عند $T_c = T_a = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ودرجات حرارة مختلفة في المبخر.



الشكل (7): يبين معامل أداء المنظومة مع سرعة دوران المحرك عند $T_c = T_a = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ودرجات حرارة مختلفة في المبخر.



الشكل (8): يبين سعة تبريد المنظومة مع سرعة دوران المحرك عند $T_c = T_a = 45^\circ C$ ودرجات حرارة مختلفة في المبخر.



الشكل (9): يبين معامل أداء المنظومة مع سرعة دوران المحرك عند $T_c = T_a = 45^\circ C$ ودرجات حرارة مختلفة في المبخر.

الاستنتاجات:

من خلال ملاحظة النتائج يمكن أن نستنتج بأنه يمكن إنتاج تبريد مستمر عند كل سرعات السيارة عندما تكون درجة حرارة المكثف- وعاء الامتصاص 35°C ولكل درجات حرارة المبخر التي تتراوح من 5°C إلى 15°C . وعندما تكون درجة حرارة المكثف- وعاء الامتصاص 40°C فإن التبريد المستمر لا يمكن الحصول عليه إذا كانت درجة حرارة المبخر أقل من 15°C . وعندما تكون درجة حرارة المكثف- وعاء الامتصاص 45°C (الأجواء الحارة جداً) فإن التبريد المستمر لا يمكن الحصول عليه إذا كانت درجة حرارة المبخر أقل من 22°C . لذلك فإن هذه المنظومة تكون غير مناسبة في الأيام الحارة جداً لتحقيق الشعور بالراحة للأشخاص.

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
C_p	الحرارة النوعية لماء تبريد المحرك	$\text{J}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}$
COP	معامل أداء المنظومة	-----
h_1	المحتوى الحراري لمحلول بروميد الليثيوم_ماء المخفف الداخل إلى المولد	kJ/kg
h_2	المحتوى الحراري لبخار الماء الخارج من المولد	kJ/kg
h_3	المحتوى الحراري لمحلول بروميد الليثيوم_ماء المركز الخارج من المولد	kJ/kg
h_5	المحتوى الحراري لبخار الماء الداخل إلى المبخر	kJ/kg
h_6	المحتوى الحراري لبخار الماء الخارج من المبخر	kJ/kg
m_w	معدل تدفق ماء تبريد المحرك	kg/s
m_1	معدل تدفق كتلة محلول بروميد الليثيوم _ ماء المخفف	kg/s

kg/s	معدل تدفق كتلة بخار الماء الخارج من المولد	m_2
kg/s	معدل تدفق كتلة محلول بروميد الليثيوم _ ماء المركز	m_3
rpm	سرعة دوران المحرك	N
kpa	ضغط وعاء الامتصاص	P_a
kpa	ضغط المكثف	P_c
kpa	ضغط المبخر	P_e
kpa	ضغط المولد	P_g
W	معدل الحرارة المطرودة في وعاء الامتصاص	Q_a
W	معدل الحرارة المطرودة في المكثف	Q_c
W	سعة تبريد المنظومة	Q_e
W	معدل الحرارة المضافة في المولد	Q_g
W	معدل الحرارة المزالة من ماء تبريد المحرك في المشع	Q_{rad}
°C	درجة حرارة وعاء الامتصاص	T_a
°C	درجة حرارة المكثف	T_c
°C	درجة حرارة المبخر	T_e
°C	درجة حرارة المولد	T_g
°C	درجة حرارة الماء الداخل إلى المشع	$T_{w,in}$
°C	درجة حرارة الماء الخارج من المشع	$T_{w,out}$

%	تركيز محلول بروميد الليثيوم _ ماء المخفف	x_1
%	تركيز محلول بروميد الليثيوم _ ماء المركز	x_3

المراجع :

- [1] Ibrahim Dinc, Mehmet Kanoglu (2010) " Refrigeration system and application " Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd.
- [2] Yashvir Singh, Nishant Kr. Singh (2013) " Dirt analysis on the performance of an engine cooling system " Journal of Energy in Southern Africa, vol. 24, No.4 November.
- [3] G Vicatos, J Gryzagoridis, S Wang (2008) " A car air conditioning system based on an absorption refrigeration cycle using energy from exhaust gas of an internal combustion engine " Journal of Energy in Southern Africa, vol.19, No.4 November.
- [4] Ramesh K. Shah, Dusan P. Sekulic (2003) " Fundamentals of heat exchanger design " Jone Wiley & Sons, Inc. New York.
- [5] J. B. Jones, R. E. Dugan (1996) " Engineering Thermodynamics " Prentice Hall Inc. USA.

تعيين تركيز الرصاص والزنبق في مجموعة من التوابل في السوق المحلية في مدينة طرابلس

أماني عبد السلام علي احميد^{(1)*} ، مفيدة محمد الفيض⁽²⁾ ، ربيعة عمار النويصري⁽³⁾ ، عبد
الناصر البشير عمر⁽³⁾ ، امال عبدالسلام علي احميد⁽⁴⁾ ، عبد العالي موسى سعد⁽⁵⁾ ، عبد السلام
علي عيسى⁽⁵⁾

(1) محاضر مساعد ، قسم البيئة والموارد الطبيعية، كلية العلوم غريان، (2) محاضر مساعد، قسم
الكيمياء، كلية العلوم غريان، (3) محاضر، قسم الكيمياء، كلية العلوم غريان، (4) محاضر، قسم علم
الحيوان، كلية العلوم غريان، (5) طالب قسم الكيمياء، كلية العلوم والآداب مزدة.

*Amani.ehmaid@jgu.edu.ly

Abstract:

Spices are used in Libyan food to improve its taste and flavor. These spices may be susceptible to contamination with heavy metals such as lead, mercury, etc. Therefore, this research was conducted to determine the concentration of lead and mercury in samples of spices sold in the Libyan market in Tripoli, including: red pepper, black pepper, turmeric, mixed spices (Hrarat), and Cumin. Fifteen samples of each spice type were analyzed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer (GFAAS). The results showed that the concentrations of lead and mercury in most samples did not exceed the maximum permissible limits by WHO and FAO organizations and a few samples were above this limit. In all samples lead concentrations ranged from 0.086 to 12.58ppm, whereas mercury concentrations were between 0.037 and 3.338ppm. The result of the correlation coefficient (r) between lead and mercury concentrations showed a significant positive relationship ($p < 0.05$) between their concentrations in turmeric, which means that this type is likely to be contaminated with the two elements from the same source. Obtained results indicate that although lead and mercury concentrations in most of the investigated spice samples were very close the permissible limits, their consumption on a daily basis, and in large quantities, may pose a threat to the consumer's lives due to their long-term accumulation.

Key words: Lead, Mercury, Spices, GFAAS.

المخلص:

تستخدم التوابل لإضافة النكهة وتحسين الطعم في الغذاء اللبني، وهي قد تكون عرضةً للتلوث بالعناصر الثقيلة كالرصاص والزنك وغيرها؛ لذا اجري هذا البحث لقياس تركيز الرصاص والزنك في عينات من التوابل التي تباع في السوق الليبية في مدينة طرابلس، وتضمنت العينات: الفلفل الأحمر، الفلفل الأسود، الكركم، الحار، وكمون الحوت، وتم تحليل 15 عينة من كل نوع من تلك التوابل بواسطة جهاز الامتصاص الذري الكهروحراري. أظهرت النتائج أن تركيز عنصري الرصاص والزنك في أغلب عينات التوابل لم يتجاوز الحد الأقصى المسموح به من قبل منظمات WHO و FAO وأن عينات قليلة منها قد تجاوز تركيزهما فيها هذا الحد. تراوح تركيز عنصر الرصاص في كل العينات بين 0.086-12.58 جزء لكل مليون. أما في عنصر الزنك فقد تراوح تركيزه فيها بين 0.037-3.338 جزء لكل مليون. أظهرت نتيجة معامل الارتباط (r) في عينات الأنواع الخمسة من التوابل علاقة طردية معنوية واحدة ($p < 0.05$) بين تركيزي العنصرين في الكركم، مما يرجح أن يكون مصدر التلوث بهذين العنصرين في هذا النوع هو نفسه. نتائج هذا البحث تشير إلى أنه بالرغم من أن تركيزي الرصاص والزنك في معظم عينات التوابل التي شملتها الدراسة كانت قريبة من الحد المسموح به إلا أن استهلاكها بشكل يومي وبكميات كبيرة قد يشكل خطراً على حياة المستهلك نتيجة لتراكمها بالجسم على المدى الطويل.

الكلمات المفتاحية: الرصاص، الزنك، التوابل، جهاز الامتصاص الذري الكهروحراري.

1. المقدمة :

تعرف التوابل على أنها مواد نباتية عطرية أو هي عبارة عن أجزاء جافة من النبات مثل الجذور والأوراق والبذور، لها طعم قوي وتستخدم لتحسين نكهة ورائحة ولون المواد الغذائية^[1]، ومن المعروف أيضاً أن لبعض التوابل مثل (الفلفل الأسود و الكمون و الفلفل الحار) تأثيرات مضادة للأكسدة وتظهر نشاطاً مضاداً للفطريات والميكروبات^[2].

ونظراً لتزايد الطلب على استعمال التوابل في الأغذية فهذا يستوجب تحديد مدى أمان هذه التوابل، وذلك لأنها قد تكون عرضة للتلوث بطريقة ما ببعض المكونات غير المرغوب فيها مثل السموم والمبيدات الحشرية وبقايا الكربوهيدرات متعددة الحلقات والعناصر الثقيلة التي تسبب أضراراً صحية للإنسان^[3]. والعناصر الثقيلة هي تلك العناصر التي تتراوح أوزانها الذرية ما بين (63.57←200.59 جرام لكل مول)^[4]. وتوجد في التوابل

بمستويات مختلفة، وتعتبر سامة ويؤدي تراكمها في أعضاء الإنسان على المدى الطويل إلى اضطرابات أيضية تترتب عليها أضرار أخرى بالجسم. ويعتبر مستوى العناصر الثقيلة في التوابل مؤشراً هاماً جداً لتوضيح مدى نقاوتها وفعاليتها وجودتها وسلامتها^[5]. ومن أكثر هذه العناصر انتشاراً هما الرصاص والزنك. يعتبر الرصاص من العناصر الثقيلة الضارة جداً للإنسان والنبات ويعود تلوث غذاء الإنسان بالرصاص إلى فترات زمنية قديمة، وتتمثل مصادره في الأغلام وعوادم السيارات والسماذ العضوي. ويؤدي التعرض له لفترة طويلة إلى زيادة نسبته في الجسم وبالتالي ظهور أعراض خطيرة مثل: الأنيميا وشحوب الجلد وألم المعدة والغثيان والتقيؤ وشلل المفاصل وأحياناً تلف الكلية وتقليل الخصوبة وحدوث تشوهات خلقية^[6,7].

أما الزنك فمصادره بعض الأجهزة وبعض أنواع البطاريات والمصابيح، ويستعمل أيضاً في استخراج الذهب و الفضة، وتعد مركبات الزنك الميثيلية أحد أهم مصادر التلوث بالزنك. ويعتبر الغذاء وخاصة الأسماك مصدراً لميثيل الزنك وهو يؤثر بشكل كبير على الأجنة والأطفال حديثي الولادة نظراً لحساسية جهازهم العصبي الذي هو في طور النمو، وأيضاً قد يظهر أثره على البالغين ويسبب أعراضاً مثل الغثيان وفقدان الشهية وقد يسبب حروق وتهيج في الجلد وإذا زادت نسبته في الجسم قد يؤدي إلى فقدان السمع والفشل الكلوي^[8].

إن الهدف الرئيسي لهذا البحث هو تحديد مستوى عنصري الرصاص والزنك في مجموعة من التوابل التي تم تجميعها من مناطق مختلفة في مدينة طرابلس ومعرفة ما إذا كانت صالحة للاستهلاك البشري أم لا وذلك من خلال مقارنتها بالحد الأقصى المسموح به من قبل المنظمات العالمية ذات الاختصاص.

2. المواد وطرائق البحث:

1.2. جمع العينة:

تم جمع 15 عينة من كل نوع من التوابل محلية الصنع من داخل مدينة طرابلس والمشملة على: الفلفل أحمر، الفلفل أسود، الكركم، الحار، كمون الحوت، و كانت كل العينات على هيئة مساحيق، وقد جُمع بعضها من مطاحن مختلفة والبعض الآخر من الأسواق.

2.2 معاملة و تحضير العينة:

تمت طريقة الهضم باستخدام نفس الوزن من العينات مع اختلاف نوع العينة وأحجام متساوية من المذيبات. تم وزن 0.6 جرام من العينة ووضعت في دورق تكثيف، ثم أضيف له 6 مليلتر من حمض

النيتريك تركيزه 65% (شركة BDH بلد التصنيع - إنجلترا)، ثم وضع الدورق في جهاز التكتيف الموجود في خزانة الغازات فوق مصدر حراري لمدة ساعة ونصف. بعد انقضاء الساعة ونصف تُركت العينة لتبرد ثم أُضيف لها 3 مليلتر من بيروكسيد الهيدروجين تركيزه 30% (شركة BDH بلد التصنيع - إنجلترا). ووضعت العينة من جديد في جهاز التكتيف الموجود في خزانة الغازات فوق مصدر حراري لمدة 45 دقيقة تقريباً. بعد ذوبان العينة بالكامل تركت العينة لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم نقلت إلى دورق قياسي سعته 25 مليلتر واملت بالماء المقطر إلى العلامة. نقلت محتويات الدورق القياسي إلى حاويات بلاستيكية وحفظت في الثلاجة تحت درجة حرارة 4°C إلى حين قياس العينة.

3.2 عملية القياس:

تم تحليل العينات بواسطة جهاز الامتصاص الطيفي الذري الكهروحراري (نوع Varian موديل AA240FS) من صنع شركة Agilent (كاليفورنيا، الولايات المتحدة الأمريكية) وتم تصحيح الخطأ بواسطة طريقة Zeeman Background Correction. الجهاز معد تلقائياً لاختيار درجة الحرارة المناسبة للمادة المقاسة، وتمت عملية التحليل دون الحاجة إلى إضافة أي مواد لتحسين النتائج أثناء القياس. حُضرت محاليل قياسية لكل عنصر بتخفيف المحلول الأساسي (Stock Solution) تركيزه 1000 جزء لكل مليون، (الشركة المصنعة Sigma Aldrich, St, Louis MO, USA). تم تحليل عنصري الرصاص والزنك عند الطول الموجي المخصص لكل عنصر.

4.2 التحليل الإحصائي:

تم إجراء التحليل الإحصائي بواسطة برنامج Minitab النسخة 16؛ حيث طبقت مجموعة من اختبارات الإحصاء الوصفي واختبار معامل الارتباط (r) بشرط معنوية (α) مساوياً 0.05 وكذلك طبق اختبار التحليل التجميعي وكان الغرض من هذين الاختبارين هو تقصي ما إذا كان مصدر الرصاص والزنك مختلف أم لا.

3. النتائج والمناقشة:

1.3 المقارنة مع الحد الأقصى المسموح به:

قورنت تراكيز الرصاص والزنك في عينات التوابل مع الحد الأقصى المسموح به، وبلغ الحد الأقصى المسموح به للرصاص 5 جزء لكل مليون بينما يبلغ 0.5 جزء لكل مليون للزنك، وذلك حسب توصيات منظمة الصحة العالمية (WHO)، وكذلك منظمة الأغذية والزراعة التابعة للأمم المتحدة (FAO)^[9]. ويمكن

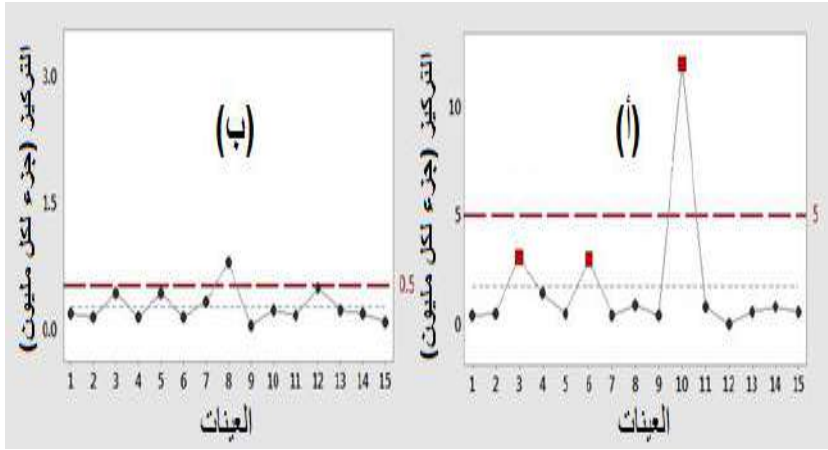
القول إجمالاً أن اغلب العينات (ما عدا عدد محدود منها) كان تركيز كلا العنصرين فيها أقل من الحد الأقصى المسموح به وذلك كما يظهر في الأشكال (1-5)، وهذا يعني أن اغلب عينات التوابل التي شملتها الدراسة صالحة للاستهلاك البشري، وهذه النتائج مشابهة إلى حد ما إلى نتائج دراسات سابقة لعينات مختلفة من التوابل حيث وجد أن تركيز هذين العنصرين في أغلبها لم يتجاوز الحد الأقصى المسموح به [10-11]. ولكن وبحسب الدراسة الحالية فإن عدداً كبيراً من العينات قد قارب الحد الأقصى المسموح به والبعض منها قد تجاوز هذا الحد، ومن ثم قد يشكل تناول هذه التوابل بكمية خطيرة على المستهلك، حيث أن زيادتها عن الحد المسموح به ممكن أن يؤدي إلى تراكمها في أعضاء الجسم على المدى الطويل وبالتالي يمكن أن يسبب أمراضاً عديدة من بينها السرطان [12] وارتفاع ضغط الدم وكذلك أضراراً في الدماغ [13]، إضافة إلى ذلك فإن استهلاكها بكمية أثناء الحمل يمكن أن يسبب أمراضاً للأجنة أو يسبب الإجهاض، وكذلك التخلف الذهني عند الأطفال [14]. وهذا بالتالي يستوجب مراقبتها بشكل دوري من قبل الجهات الرقابية المختصة ومعرفة مدى مطابقتها للمعايير القياسية وصلاحياتها للاستهلاك البشري.

سُجل تجاوزاً للحد الأقصى المسموح به في حالة الرصاص في أربع عينات: عينة من الفلفل الأسود (شكل 1)) وعينة من الكركم (شكل 4)) وعينتان من كمون الحوت (شكل 5))، وفي دراسة سابقة [15] أجريت لقياس تركيز الرصاص في مجموعة من التوابل التي تباع في السوق الليبية في مدينة طرابلس، لوحظ ارتفاعاً في تركيز الرصاص في عينات الكركم ولكنها لم تتجاوز الحد الأقصى المسموح به، وهي مشابهة إلى حد ما للنتائج المتحصل عليها في الدراسة الحالية مع مراعاة تجاوز تركيز الرصاص في إحدى عيناتها للحد الأقصى المسموح به. وفي دراسات أخرى مشابهة [16-18] أجريت في أماكن مختلفة حول العالم لمجموعة من التوابل، وجد أن تركيز الرصاص فيها لم يتجاوز الحد الأقصى المسموح به من قبل WHO، ولكن وبالرغم من عدم تجاوزه للحد الأقصى المسموح به إلا أن هذه الدراسات أشارت إلى أن تناول كميات كبيرة من هذه التوابل يومياً ممكن أن يعرض حياة المستهلك للخطر، وذلك لان الرصاص من أكثر الملوثات البيئية خطورةً، حيث يتفاعل مع العديد من المركبات الحيوية في الجسم ويؤدي إلى أضرار بالغة في الأعصاب والجهاز المناعي وكذلك أعضاء أخرى في الجسم مثل الكبد [19].

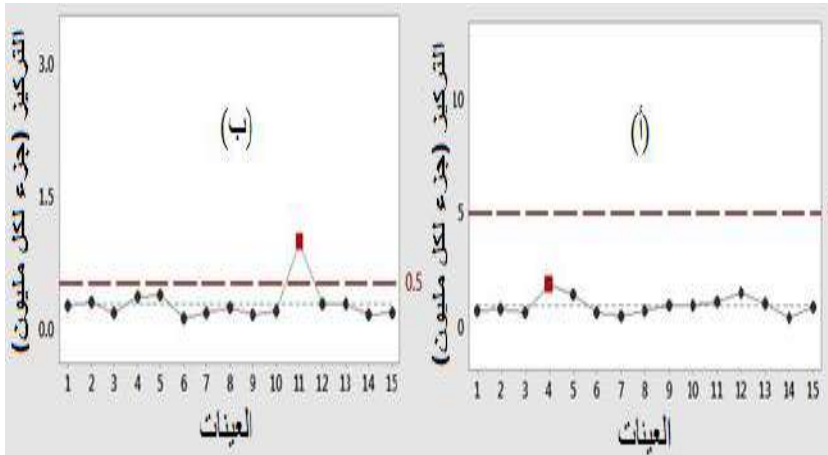
أما في حالة الزئبق فقد سجل تجاوزاً للحد الأقصى المسموح به في الفلفل الأسود (شكل 1)) والفلفل الأحمر (شكل 2)) والكركم (شكل 4)) بواقع عينة لكل نوع من التوابل، أما باقي عينات التوابل فقد كان تركيز الزئبق فيها أقل من الحد الأقصى المسموح به، وهذه النتائج مشابهة لنتائج دراسة سابقة أجريت في

غانا حيث وجد أن معظم العينات لم يتجاوز تركيز الزئبق فيها الحد الأقصى المسموح به^[20]، وتبقى هذه الكميات آمنة في حال عدم تناول كميات كبيرة من التوابل في الغذاء اليومي، أما إذا تم استهلاكها بكميات كبيرة يومياً فإنها من الممكن أن تشكل خطراً على حياة المستهلكين. يمكن أن يعزى ذلك إلى أن الزئبق من الملوثات البيئية الأكثر انتشاراً بسبب تواجده في صور مختلفة في الطبيعة، ويعتبر الزئبق من العناصر الثقيلة السامة وذلك لقدرته على إحداث تغيير في أنسجة الجسم المختلفة مثل الدماغ^[21] وبالتالي التسبب في أمراض عديدة ضارة بالجسم^[21،19].

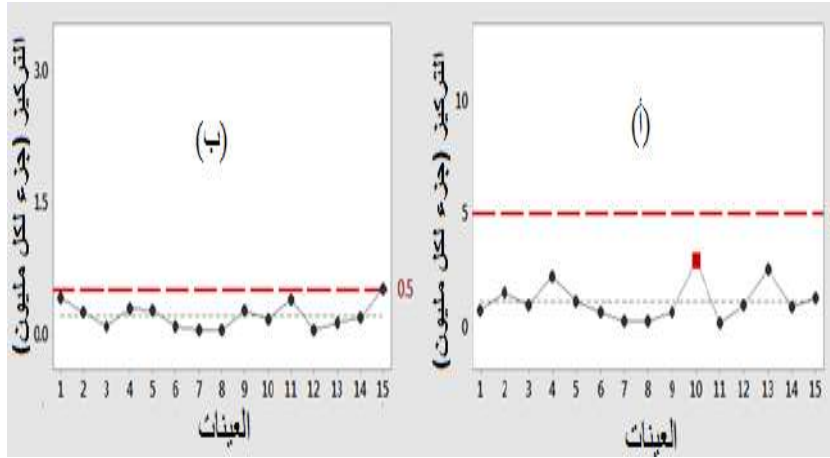
كانت أكثر عينة تجاوز فيها الرصاص الحد الأقصى المسموح به هي العينة (9) في عينات كمون الحوت حيث بلغ تركيز الرصاص فيها 12.58 جزء لكل مليون، أي أكثر من ضعف الحد الأقصى المسموح به، بينما كانت أكثر عينة تجاوز فيها الزئبق الحد الأقصى المسموح به هي العينة (5) في عينات الكركم حيث بلغ تركيز الزئبق فيها 3.338 جزء لكل مليون، أي أكثر من ستة أضعاف الحد الأقصى المسموح به، وهذه العينة تعتبر العينة الوحيدة التي تجاوز فيها تركيز كلا العنصرين الحد الأقصى المسموح به حيث أنه وبالإضافة لوصول تركيز الزئبق فيها إلى 3.338 جزء لكل مليون وصل تركيز الرصاص فيها إلى 5.671 جزء لكل مليون، وهذا يشير إلى أن مصدر تلوث هذه العينة بالعنصرين يمكن أن يكون نفسه، حيث توجد عدة أسباب لتلوث التوابل بالعناصر الثقيلة أهمها هو التلوث البيئي بمخلفات المصانع والنشاطات البشرية المختلفة والتي تؤدي إلى تلوث المياه والهواء وكذلك التربة التي تزرع فيها النباتات والخضروات التي تصنع منها هذه التوابل^[22]، ومقدار هذا التلوث يعتمد على عدة عوامل من بينها البيئة المحيطة، و زمن التعرض لهذا التلوث، والصورة الكيميائية التي تتواجد فيها العناصر الثقيلة المسببة للتلوث وكذلك الطريقة التي تُحضر وتُخزن بها هذه التوابل^[19].



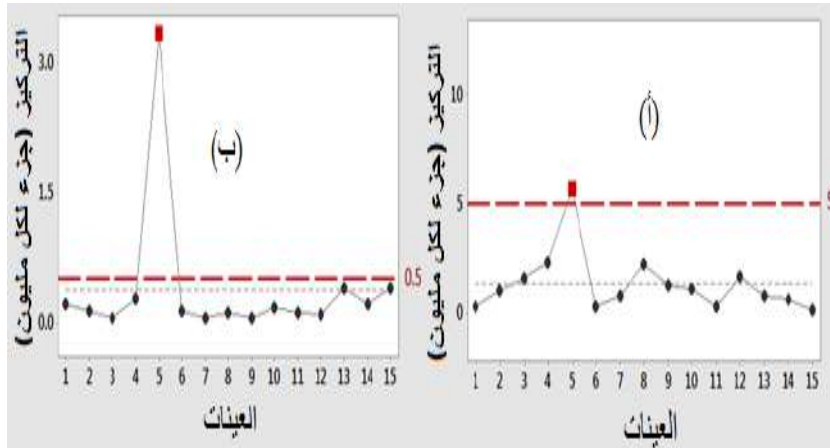
شكل (1) تركيز الرصاص (أ) والزئبق (ب) في الفلفل الأسود ومتوسطيهما (الخط النقطي المتقطع) والقيمة المرجعية لهما (الخط العريض المتقطع).



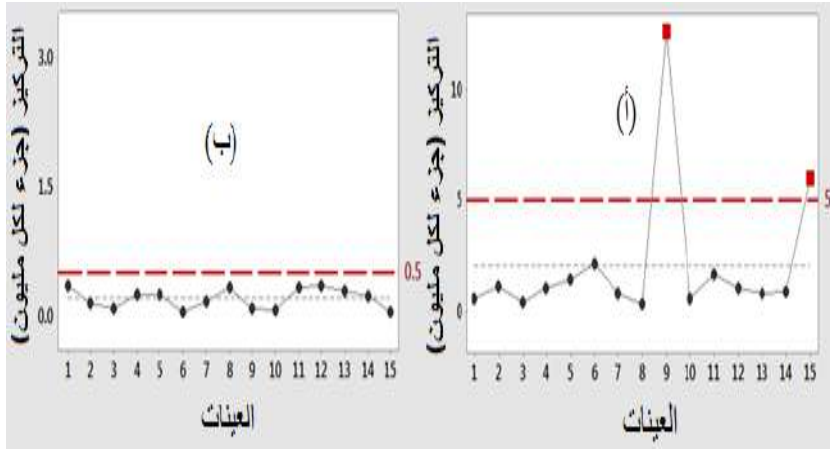
شكل (2) تركيز الرصاص (أ) والزئبق (ب) في الفلفل الأحمر ومتوسطيهما (الخط النقطي المتقطع) والقيمة المرجعية لهما (الخط العريض المتقطع).



شكل (3) تركيز الرصاص (أ) والزنبق (ب) في الحرارة ومتوسطيهما (الخط النقطي المتقطع) والقيمة المرجعية لهما (الخط العريض المتقطع).



شكل (4) تركيز الرصاص (أ) والزنبق (ب) في الكرم ومتوسطيهما (الخط النقطي المتقطع) والقيمة المرجعية لهما (الخط العريض المتقطع).



شكل (5) تركيز الرصاص (أ) والزنبيق (ب) في كمون الحوت ومتوسطيهما (الخط النقطي المتقطع) والقيمة المرجعية لهما (الخط العريض المتقطع).

2.3 التحليل الإحصائي:

طبقت مجموعة من اختبارات الإحصاء الوصفي على متغيرات الدراسة في كل عينات التوابل، ونتيجة تلك الاختبارات تظهر في الجدول (1).

جدول (1) الإحصاء الوصفي لتركيز الزنبيق والرصاص في عينات التوابل

معامل الانحراف %	الانحراف المعياري	أعلى قيمة	أقل قيمة	المتوسط		
56	0.117	0.363	0.046	0.209	Hg [°]	كمون
150	3.198	12.58	0.385	2.132	Pb [°]	حوت
67	0.146	0.513	0.049	0.216	Hg [°]	حزازات
70	0.831	2.971	0.220	1.185	Pb [°]	

217	0.825	3.338	0.053	0.381	Hg [°]	كركم
102	1.378	5.671	0.135	1.349	Pb [°]	
78	0.197	0.783	0.037	0.253	Hg [°]	فلفل أسود
170	2.964	11.96	0.086	1.748	Pb [°]	
75	0.209	0.979	0.108	0.279	Hg [°]	فلفل أحمر
41	0.402	1.963	0.469	0.992	Pb [°]	

° جزء لكل مليون (ppm)

ومن خلاله يبدو أن أعلى قراءة لعنصر الزئبق كانت في عينة من عينات الكركم (3.338 جزء لكل مليون) بينما كانت أقل قراءة له في عينة من عينات الفلفل الأسود بتركيز 0.037 جزء لكل مليون، أما في حالة عنصر الرصاص فكانت أعلى قراءة في عينة من عينات كمون الحوت، ووصل تركيز الرصاص فيها إلى 12.58 جزء لكل مليون، بينما كانت أقل قيمة في عينة من عينات الفلفل الأسود (كما في حالة الزئبق) وكان تركيز الرصاص فيها 0.086 جزء لكل مليون.

وحسب الجدول نفسه تراوح متوسط تركيز عنصر الزئبق في الأنواع الخمسة من التوابل بين 0.209 - 0.381 جزء لكل مليون، وكان أعلى متوسط له يخص عينات الكركم، وبالنسبة لعنصر الرصاص تراوح متوسط تركيزه في الأنواع الخمسة بين 0.992 - 2.132 جزء لكل مليون، وكان أعلى متوسط له في عينات كمون الحوت.

لقد أظهرت نتائج التحليل الوصفي تقارباً في الانحراف المعياري لتركيز الزئبق في الأنواع الخمسة ما عدا في عينات الكركم والتي كان فيها الانحراف المعياري أعلى من الانحراف المعياري لباقي الأنواع، وهذا يتطابق مع كون مدى قراءات (الفرق بين أقل قراءة وأعلى قراءة) تركيز الزئبق في عينات الكركم كان أعلى مقارنة بمدى تركيزه في باقي الأنواع، أما في حالة عنصر الرصاص فقد انقسمت الأنواع الخمسة إلى مجموعتين من حيث تقارب قيم الانحراف المعياري بينها، حيث تقاربت قيم الانحراف المعياري لعينات كمون الحوت والفلفل الأسود، بينما تقاربت قيم الانحراف المعياري وبشكل أقل في المجموعة الثانية المتمثلة في

عينات الحرارة والكرم والفلل الأسود. إن نتائج الانحراف المعياري تعكس أن القراءات في حالة الزئبق أكثر تجانساً مقارنة بقراءات الرصاص وهذا يظهر بشكل أوضح من خلال قيم معامل الانحراف عند النظر لنتائجه بشكل عام؛ حيث كانت قيم معامل الانحراف لقراءات الزئبق في نوعين من الأنواع الخمسة أعلى من نظيراتها للرصاص، بينما كان معامل الانحراف لقراءات الرصاص أكبر في الأنواع الثلاثة الأخرى، وبحسب نتائج معامل الانحراف فإن قراءات الزئبق في الكرم كانت الأقل تجانساً لكون معامل الانحراف له أعلى قيمة (217%) بينما كانت قراءات الرصاص في الفلل الأسود الأكثر تجانساً لكون معامل الانحراف فيها كان الأقل (41%).

أظهرت نتيجة اختبار معامل الارتباط بين تراكيز الرصاص والزئبق في عينات الأنواع الخمسة من التوابل علاقة معنوية واحدة فقط (جدول (2))، وكانت هذه العلاقة بين تراكيز الرصاص والزئبق في الكرم، وهي علاقة طردية قوية لأن قيمة معامل الارتباط موجبة وقريبة من الواحد الصحيح ($r = 0.842$)، وهي معنوية لأن قيمة معنوية العلاقة (P) أقل من شرط معنوية العلاقة (α) والذي كان 0.05، أما نتيجة الاختبار لتركيز الرصاص والزئبق في عينات التوابل الأربع الباقية فقد أظهرت علاقتين طرديتين وأخرتين سالبتين، ولكن كل هذه العلاقات الأربع هي علاقات ضعيفة لبعدها معامل الارتباط بينها عن الواحد الصحيح (+1 بالنسبة للعلاقتين الطرديتين، و-1 بالنسبة للعلاقتين العكسيتين)، هذا إضافة إلى أنها علاقات غير معنوية عند $\alpha = 0.05$ مما يجعلها علاقات لا يُعتمد بها إحصائياً.

جدول (2): معامل الارتباط بين تراكيز الرصاص والزئبق في عينات التوابل

معنوية العلاقة (P)	معامل الارتباط (r)	التوابل
0.000	0.842	الكرم
0.153	0.388	الفلل الأحمر
0.891	0.039	الحرارات
0.832	-0.060	الفلل الأسود
0.118	-0.421	كمون الحوت

بينت نتيجة التحليل التجميعي نسب تشابه مختلفة بين تركيز الرصاص والزئبق في عينات التوابل (كل نوع على حدة ونتيجة التحليل تظهر في جدول (3))، ومن هذا الجدول يظهر واضحاً إن أعلى نسبة تشابه

كانت بين تركيز العنصرين في عينات الكركم؛ حيث وصلت نسبة التشابه إلى 92%، بينما سجلت أقل نسبة تشابه بين تركيز العنصرين في عينات كمون الحوت وكانت 29%.

جدول (3): التحليل التجميبي بين تراكيز الرصاص والزنبق في عينات التوابل

التوابل	نسبة التشابه %
الكركم	92
الفلفل الأحمر	69
الحرارات	52
الفلفل الأسود	47
كمون الحوت	29

إن نسبة التشابه العالية بين تركيز العنصرين في عينات الكركم تؤكد العلاقة الطردية بينهما سابقة الذكر، وهذه العلاقة الطردية بينهما ونسبة التشابه العالية بينهما تُرجح أن يكون مصدر هذين العنصرين في عينات الكركم في الأغلب مصدر واحد، إن إرتفاع تركيزي الرصاص والزنبق في هذه العينة يزيد من نتائجها العكسية على صحة الإنسان؛ حيث أثبتت دراسات سابقة أن هذه العناصر الثقيلة يمكنها أن تتداخل مع العناصر الضرورية للجسم مثل الحديد والكالسيوم وغيرها^[23,24]، وأشارت أيضا إلى أن خطورتها تزداد عندما تكون في شكل خليط من العناصر الثقيلة حتى ولو كان تركيزها ضمن الحد المسموح به^[19,25]. أما في باقي أنواع التوابل فنتيجة التحليل الإحصائي تشير لتعدد مصدر هذين العنصرين لعدم وجود علاقات طردية بينهما في تلك الأنواع (جدول (2)) بينهما ولانخفاض نسبة التشابه (جدول (3)).

4. الاستنتاج:

خلصت الدراسة الحالية إلى أن تركيزي الرصاص والزنبق في أغلبية عينات التوابل التي شملتها الدراسة كان ضمن الحد المسموح به من قبل منظمات WHO و FAO، وعينات قليلة قد تجاوز تركيزهما فيها الحد الأقصى المسموح به مما يدل على تباين مصادر هذه التوابل في السوق الليبية. وتبقى هذه الكميات آمنة طالما لم يتم استهلاك التوابل بكميات كبيرة وبشكل يومي وهنا يأتي دور الجهات الرقابية المختصة، حيث

يستوجب عليها المراقبة الدورية للتوابل التي تباع في السوق المحلية وكذلك توعية المواطن بمدى خطورتها وأضرارها في حال أستهلكت بكميات كبيرة يومياً.
إن بحثاً أكثر توسعاً يشمل عدداً أكبراً من عينات التوابل في مناطق مختلفة من ليبيا، سواء كانت محلية الصنع أم مستوردة، وكذلك يشمل عناصر ثقيلة أخرى ماعدا الرصاص والزنك يمكن أن يوفر معلومات أكثر حول أمان هذه التوابل وصلاحيتها للاستهلاك البشري خاصة وأن معظم الوجبات اللبية المتناولة يومياً تتضمن استخدام كميات كبيرة من هذه التوابل.

المراجع

- [1] Etonihu, A. C., Obelle, F. N., &Nweze, C. C. (2013). Chemical perspectives on some readily consumed spices and food condiments. *Food Science and Quality Management, New Delhi, 15*, 10-20.
- [2] Farooqi, A. A., Sreeramu, B. S., &Srinivasappa, K. N. (2005). *Cultivation of spice crops*. Universities Press.
- [3] Ritson, C., & Wei Mai, L. (1998). The economics of food safety. *Nutrition & Food Science, 98*(5), 253-259.
- [4] Kennish, M. J. (1991). *Ecology of estuaries: anthropogenic effects* (Vol. 1). CRC press.
- [5] Codex Alimentarius Commission. (2000). Report of the thirty-second session of the Codex Committee on food Additives and Contaminants. *Joint FAO/WHO Food Standards Programme, 20-24 March 2000, Beijing, People's Republic of China*.
- [6] Sharp, D. S., Becker, C. E., & Smith, A. H. (1987). Chronic low-level lead exposure. *Medical Toxicology and Adverse Drug Experience, 2*(3), 210-232.
- [7] Grath. S. P. MC. And S., Smith (1990) "Chromium and nickel in heavy metals in soils" , Ed. B. J. Alloway, Blackie, Glasgow, 125.
- [8] Blagojević, S. M., Blagojević, S. N., &Begović, B. M. (2016). Lead, mercury and arsenic content in spices: Black, white and green pepper, black cumin and ginger. *FactaUniversitatis, Series Physics, Chemistry and Technology, 13*(3), 191-202.
- [9] Nikita S.,Balaji P. M., Deepika B., Swati D. W. (2014). Analysis of heavy metals content in spices collected from local market of Mumbai

- by using atomic absorption spectrometer. *Global Journal for Research Analysis*, 3(5), 56-57.
- [10] Brima, E. I. (2017). Toxic Elements in Different Medicinal Plants and the Impact on Human Health. *International journal of environmental research and public health*, 14(10), 1209.
- [11] Matloob, M. H. (2016). Using Stripping Voltammetry to Determine Heavy Metals in Cooking Spices Used in Iraq. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(5).
- [12] Heavy Metals: Analysis and Limits in Herbal Dietary Supplements. (2009). AHPA: Silver Spring, MD.
- [13] Breeher, L., Gerr, F., &Fuortes, L. (2013). A case report of adult lead toxicity following use of Ayurvedic herbal medication. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 8(1), 26.
- [14] Umar, M. A., &Salihu, Z. O. (2014). Heavy metals content of some spices available within FCT-Abuja, Nigeria. *International Journal of Agricultural and Food Science*, 4(1), 66-74.
- [15] Ziyaina, M., Rajab, A., Alkhweldi, K., Algami, W., Al-Toumi, O., &Rasco, B. (2014). Lead and cadmium residue determination in spices available in Tripoli City markets (Libya). *African Journal of Biochemistry Research*, 8(7), 137-140.
- [16] Inam, F., Deo, S., &Narkhede, N. (2013). Analysis of minerals and heavy metals in some spices collected from local market. *J. of. Phar. and Bio. Sci*, 8(2), 40-43.
- [17] Al-Eed, M. A., Assubaie, F. N., El-Garawany, M. M., El-Hamshary, H., & El-Tayeb, Z. M. (2002). Determination of heavy metal levels in common spices. *J ApplSci*, 17, 87-98.
- [18] Senanayake, M. P., Perera, R., Liyanaarachchi, L. A. H. G., &Dassanayake, M. P. K. (2013). Spices as a source of lead exposure: a market-basket survey in Sri Lanka. *Ceylon Medical Journal*, 58(4).
- [19] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *Molecular, clinical and environmental toxicology* (pp. 133-164). Springer, Basel.
- [20] Nkansah, M. A., &Amoako, C. O. (2010). Heavy metal content of some common spices available in markets in the Kumasi metropolis of Ghana. *American Journal of Scientific and Industrial Research*, 1(2), 158-163.

- [21] Clarkson, T. W., Magos, L., & Myers, G. J. (2003). The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations. *New England Journal of Medicine*, 349(18), 1731-1737.
- [22] He, Z. L., Yang, X. E., & Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of trace elements in medicine and biology*, 19(2-3), 125-140.
- [23] Alonso, M. L., Montaña, F. P., Miranda, M., Castillo, C., Hernández, J., & Benedito, J. L. (2004). Interactions between toxic (As, Cd, Hg and Pb) and nutritional essential (Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Zn) elements in the tissues of cattle from NW Spain. *Biometals*, 17(4), 389-397.
- [24] Abdulla, M., & Chmielnicka, J. (1989). New aspects on the distribution and metabolism of essential trace elements after dietary exposure to toxic metals. *Biological Trace Element Research*, 23(1), 25-53.
- [25] Wang, G., & Fowler, B. A. (2008). Roles of biomarkers in evaluating interactions among mixtures of lead, cadmium and arsenic. *Toxicology and applied pharmacology*, 233(1), 92-99.

تلوث المياه الجوفية بالعناصر الثقيلة بمنطقة طرابلس

أحمد أبو العيد قنفود¹، كوثر مسعود حمادي²

(1) كلية الزراعة جامعة طرابلس، (2) مركز البحوث الزراعية
ganfoudab@yahoo.com

Abstract

Tripoli and the surrounding areas are distinguished with several agricultural and industrial activities which produce several residuals that contain heavy metals. These metals might be arrived to the groundwater with different ways. The goal of this study is to determine the groundwater contamination with heavy metals because of that residuals. According to the expected sources of contamination 64 wells were chosen that have been used for domestic, agricultural, and industrial activities. The heavy metals included in this study are Zinc (Zn), Chromium (Cr), Cadmium (Cd), Mercury (Hg), and Lead (Pb). To achieve the goal of this study some field and laboratory investigations were carried out that include: the lithological structure and hydrogeological properties of the aquifer, determining the water table level, and processing the chemical analysis on the collect samples. The results of the study showed that, the temperature and pH values of samples were closed in spite of the different well's depths. Also, natural groundwater flow is in the northwest direction. Concerning the TDS values most of the wells were polluted according to standard specifications. The mentioned heavy metals were existed with different concentrations. However, in the most samples were below the permissible limit according to the standard specifications except Hg in well (B₁₅), Cr in wells (B₁₅, B₁₉, D₂), and Cd in well (B₁₉). Therefore, the area is considered unpolluted with heavy metals.

Key words: Groundwater contamination, heavy metals, dissolved solids.

الخلاصة

تتميز منطقة طرابلس و المناطق المجاورة لها بمزاولة العديد من الأنشطة الزراعية والصناعية الذي ينتج عنها العديد من المخلفات التي تحتوي على العناصر الثقيلة والتي من المحتمل وصولها للمياه الجوفية في تلك المناطق بعدة طرق. تهدف هذه الدراسة إلى تحديد مدى تلوث المياه الجوفية بالعناصر الثقيلة نتيجة لتلك المخلفات. حسب المصادر المتوقعة للتلوث، تم اختيار عدد 64 بئر و تحديد العناصر الثقيلة التالية:

الكروم (Cr)، الكاديوم (Cd)، الزنك (Zn)، الزئبق (Hg)، والرصاص (Pb). لتحقيق ذلك الهدف تم القيام ببعض الدراسات والقياسات الحقلية شملت التعرف على التركيب الصخري للخران وخواصه الهيدروجيولوجية وتحديد منسوب الماء الجوفي به. أيضا تم القيام ببعض التحاليل المعملية شملت قياس درجة الحرارة، درجة التفاعل، الموصلية الكهربائية، الأملاح الكلية الذائبة، والعناصر الثقيلة المذكورة. أظهرت نتائج الدراسة أن درجة الحرارة ودرجة التفاعل للعينات المجمعّة متقاربة مع اختلاف أعماق الآبار وأن الانسياب الطبيعي للمياه الجوفية في اتجاه الشمال الغربي. فيما يخص الأملاح الكلية الذائبة (TDS) فإن الغالبية العظمى من الآبار تعتبر ملوثة وفق المواصفات القياسية. أما العناصر الثقيلة المذكورة فإنها تتواجد بتركيز متفاوتة ولكن في معظم العينات لم تتجاوز الحدود المسموح بها حسب المواصفات القياسية باستثناء الزئبق بالبيتر (B₁₅) والكروم بالآبار (B₁₉، B₂، B₁₅) و الكاديوم في البيتر (B₁₉). على الرغم من تواجد تلك العناصر بتركيزات متفاوتة إلا إن المنطقة تعتبر غير ملوثة بها.

الكلمات الدالة : تلوث المياه الجوفية، العناصر الثقيلة، الأملاح الكلية الذائبة

المقدمة

على الرغم من أن المياه الجوفية عادة تكون ذات نوعية جيدة وأقل عرضة للتلوث من المياه السطحية إلا إنها عندما تتلوث يكون من الصعب إن لم يكن من المستحيل معالجتها. المياه الجوفية عادة تكون عرضة للتلوث الكيميائي والميكروبي والإشعاعي ويعتمد نوع ودرجة التلوث على النشاط السكاني، طبوغرافية المنطقة، والتركيب الجيولوجي للخران الجوفي. نتيجة للسرعة البطيئة للمياه الجوفية، فإن الخزان الملوث يستمر على درجة تلوثه لسنوات عدة. تلوث المياه الجوفية يعتبر من أهم المشاكل التي يجب الاهتمام به لما له من تأثير على الصحة والبيئة والاقتصاد وتكمن خطورته في انه لا يمكن ملاحظته إلا بعد وصول الملوث إلي المياه ويصبح من الصعب علاجه. يعتبر التلوث بالعناصر الثقيلة من أخطر الملوثات حيث أن لها تأثيرا سميًا كبيراً على الصحة العامة حتى ضمن مجال التركيز المنخفض لتلك العناصر. هناك مصادر عدة لذلك التلوث بتلك العناصر مثل مياه الصرف الصحي، الآبار السوداء، مكبات القمامة، الأسمدة، التسرب من الأنابيب التي تحمل مواد كربوهيدراتية مثل مشتقات النفط، المخلفات السائلة للأنشطة الصناعية والمستشفيات، وصخور الخزانات الحاوية للمياه.

من خلال الاطلاع على بعض الدراسات السابقة تبين وجود العديد من البحوث و المقالات العلمية التي تتعلق بتلوث المياه الجوفية بالعناصر الثقيلة في المناطق التي يتواجد بها مصادر تلك الملوثات. على سبيل المثال تلوث المياه الجوفية بعنصري الكروم و الكاديوم بمنطقة تاجوراء بالقرب من المدبغة و مصنع النضائد (الباروني ، 1997 م) و تلوث المياه الجوفية بمنطقة الصناعات الجلدية في كارس بالباكستان (Afzal, etal, 2013). تلوث المياه الجوفية بالرصاص في منطقة الغيظة باليمن نتيجة للتسرب من بيارات الصرف الصحي (بن يحي ، 2004م). تلوث المياه الجوفية من التسرب من مكبات القمامة (Teta, 2017). تلوث المياه الجوفية في مناطق مختارة في شمال لبنان (Tannous,etal., 2013). أيضاً العناصر الثقيلة يمكن تواجدها في المياه الجوفية نتيجة لتكوين الصخور المكونة للخزان الجوفي حيث تتركزها في المياه الجوفية يكون مرتبط بمستويات تركيزها في المعادن المكونة لصخور الخزان و الأس الهيدروجيني للماء (Ledin , etal., 1989) .

تتميز منطقة طرابلس والمناطق المجاورة لها التي أجريت فيها هذه الدراسة بالكثافة السكانية العالية نسبياً و مزاوله العديد من الأنشطة الزراعية والصناعية الذي ينتج عنها العديد من المخلفات التي تحتوي على العناصر الثقيلة والتي من المحتمل وصولها للمياه الجوفية بالمنطقة بعدة طرق.

تهدف هذه الدراسة إلى معرفة مدى تلوث المياه الجوفية بالعناصر الثقيلة في المنطقة وذلك من خلال تحديد المصادر المحتملة للتلوث ومعرفة مدى صلاحية المياه للاستعمال في المجالات المختلفة. تم التركيز في هذه الدراسة على العناصر الثقيلة المتوقع تواجدها حسب مصدر التلوث والتي تشمل كل من الكروم (Cr)، الكاديوم (Cd)، الزنك (Zn)، الزئبق (Hg)، والرصاص (Pb).

المواد وطرق البحث

1 - العناصر الثقيلة

يقصد بالعناصر الثقيلة تلك العناصر التي توجد أسفل الجدول الدوري للعناصر وذات كثافة أكبر من 5 جم / سم³. ترتبط الخواص الكيميائية لتلك المعادن وكذلك درجة سميتها والمشاكل التي تسببها ارتباطاً وثيقاً بموقعها في الجدول الدوري. ترجع خطورة تلك العناصر إلى كونها من العناصر الانتقالية ولها القدرة على تكوين مجموعة كبيرة من المركبات العضوية وغير العضوية وتعتبر تلك العناصر سامة إذا زاد تركيزها على عن مستويات معينة و يختلف تأثيرها تبعاً لنوع العنصر و مقدار الزيادة عن الحد المسموح. تلعب

درجة التفاعل دوراً مهماً في ذوبان المركبات التي تحتوي العناصر الثقيلة مما يزيد تركيز تلك العناصر في الوسط المائي.

الكروم (Cr) يعتبر الكروم من الفلزات التي تستخدم على نطاق واسع حيث يدخل في العديد من الصناعات منها صناعة الطلاء و تغليف المعادن، دباغة الجلود، صناعة النسيج، صناعة الأدوية ، صناعة الصلب، و غيرها. يوجد الكروم في التربة بنسب قليلة ويحدث التلوث نتيجة للنشاطات المرافقة لاستعمالاته.

الزنك (Zn) يوجد الزنك في خامات الرصاص و الفلزات الأخرى و خاصة الكاديوم كما يوجد في بعض التكوينات الصخرية مثل الفحم الحجري، و الحجر الرملي، و المنجنيز. على الرغم من أن الزنك يعتبر من العناصر الغذائية الصغرى الضرورية إلا إن زيادة تركيزه في الجسم تؤدي إلى التسمم. يدخل الزنك في صناعات مختلفة. أقصى حد مسموح به وفق المواصفات العالمية هو 5 ملجم /لتر .

الكاديوم (Cd) يستخدم الكاديوم في تحضير العديد من السبائك و في لحام بعض المعادن، كما يدخل في صناعة الأحجار الكهروضوئية. كذلك تستخدم أكاسيده في صناعة أصباغ الملابس والبطاريات و طلاء الخزف. يكمن للكاديوم الوصول للمياه من خلال التسرب من تلك المصادر و يعتبر خطير جدا لتراكمه بأجسام الكائنات الحية و يجب ألا يزيد مستوى تواجده بالمياه عن (0.0012 mg/l).

الزئبق (Hg) يدخل الزئبق في مجالات صناعية عدة مثل صناعة الورق، صناعة المصابيح ، صناعة العقاقير ، و المبيدات و غيرها. غالباً ما يتواجد الزئبق ممزوجاً مع الحديد والزرنيخ والرصاص والزنك في صورة كبريتات. تتلوث البيئة بالنشاطات المصاحبة للاستعمالات المختلفة وما ينتج عنها من مخلفات. يعتبر الزئبق مضر بالصحة إذا زاد مستواه عن (0.001mg/l).

الرصاص (Pb) يوجد الرصاص في الطبيعة على هيئة خامات معدنية مثل كربونات و كبريتات و كرومات الرصاص، كما يوجد بكميات كبيرة على هيئة كبريتيد الرصاص. يدخل الرصاص في العديد من الصناعات وله استخدامات واسعة مما يجعل البيئة بما فيها المصادر المائية عرضة للتلوث بهذا العنصر بدرجة كبيرة. التلوث بهذا العنصر له أثر كبير على الصحة وبذلك وفق المواصفات يجب ألا يزيد مستواه في المياه عن (0.05mg/l).

ب - منطقة الدراسة

أجريت هذه الدراسة خلال سنة 2009 م وشملت المنطقة الممتدة من منطقة تاجوراء شرقاً إلى منطقة المايا غرباً و المحصورة بين الشريط الساحلي وخط عرض (32 41 041) شمالاً وخطي الطول (12 50 105 - 13 20 309) شرقاً و الميينة بالشكل (1) .تم تقسيم المنطقة إلى أربعة أجزاء و تحديد عدد العينات من كل جزء حسب المصادر المحتملة للتلوث:

ا - منطقة تاجوراء حيث تم جمع عدد (8) عينات شملت: الآبار ($A_1 - A_4$) من محلة الأشرم لقريهم من آبار سوداء، الآبار ($A_4 - A_7$) بالمذبغة والقرب منها، والبئر (A_8) بمصنع الشعلة لصناعة النضائد السائلة.

ب - منطقة طرابلس حيث تم جمع عدد (25) عينة شملت الآبار ($B_1 - B_6$) بمشروع الهضبة الزراعي لاستغلاله مياه الصرف الصحي في الري، الآبار ($B_7 - B_{11}$) بالمنطقة الواقعة حول مكب القمامة عين زاره، البئر (B_{12}, B_{13}) بالشركة العامة للتبغ، البئر (B_{14}, B_{15}) بمصنع التحرر للمنظفات، و البئر (B_{16}) شركة السمكة للطلاء، البئر (B_{17}, B_{18}) مصنع أبو سليم للمشروبات، والآبار ($B_{19} - B_{22}$) بمنطقة سوق الثلاثاء، البئر (B_{23}) تشاركيه دباغة الجلود، البئر ($B_{24} - B_{25}$) جامعة طرابلس..

ج - منطقة جنزور حيث تم جمع عدد (16) عينة شملت: الآبار ($C_1 - C_3$) محطة الأبقار و بركة الصرف الصحي و مواقع حولهما، الآبار ($C_6 - C_{13}$) الشركة الوطنية لصناعة النسيج، مصنع الصابون العطري، الشركة الوطنية لصناعة المواسير، و مواقع بالقرب منهم، الآبار ($C_{14} - C_{16}$) بمواقع بالقرب من شبكة الصرف الصحي و الهيئة العامة للمياه .

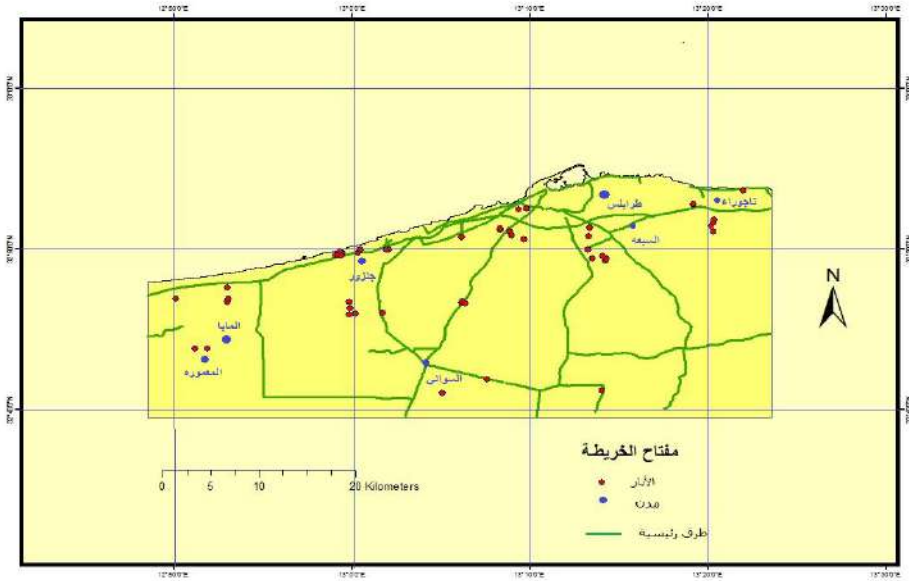
د - منطقة السواني تم جمع عدد (6) عينات شملت: الآبار ($D_1 - D_3$) مصنع السماد العضوي و مزرعتان بالقرب منه، و الآبار ($D_4 - D_6$) مصنع النسيم للطور، شركة الأشغال العامة، و شركة الجفارة للصناعات الغذائية.

هـ - منطقة المايا تم جمع عدد (9) عينات شملت: البئر (E_1, E_2) مصنع المعمورة للصناعات الغذائية و موقع بالقرب منه، البئر (E_3, E_4) مصنع المايا لصناعة الأدوية ، و مصنع المواد الالكترونية و الكهربائية، البئر (E_5, E_6) من المواقع المجاورة

تستخدم هذه الآبار للأغراض المختلفة و تتراوح أعماقها ما بين 8 متر إلى 270 متراً . معظم هذه الآبار تخترق الخزان الجوفي الأول والذي يعتبر من أهم الخزانات الجوفية بالمنطقة. يتألف الخزان من صخور العصر الرباعي والميوسيني والمتكون من حجر رملي وحجر رملي جيبي متداخل مع طبقات من حجر جيبي دولوميتي (الهيئة العامة للمياه ، 2006) .

ج - القياسات الحقلية

تم في هذه الدراسة القيام ببعض الأعمال الحقلية والتي شملت تحديد مواقع الآبار، مجال استغلال البئر، النشاط السكاني، والتعرف على الظروف المحيطة بكل بئر . كذلك تم تحديد منسوب الماء في الآبار وفق منسوب سطح البحر و التعرف على الخواص الهيدروجيولوجية للخزان . إلى جانب ذلك، تم قياس درجة الحرارة أثناء تجميع العينات من الآبار .



شكل (1) منطقة الدراسة

د - التحاليل المعملية :

لتحديد نوعية المياه ، تم تجميع عينات المياه من تلك الآبار باتباع الطريقة المألوفة لجمع العينات. أجريت العديد من التحاليل الكيميائية على العينات المجمعة و التي شملت تحديد درجة التفاعل (pH) باستخدام جهاز (pH - meter) ، درجة التوصيل الكهربائي (EC) باستخدام جهاز (EC - meter) ، مجموع الأملاح الكلية الدائبة (TDS) باستخدام الطريقة الوزنية.

تقدير العناصر الثقيلة (الكروم ، الكاديوم ، الزنك ، الزئبق ؛ الرصاص) بعينات المياه المجمعة تم باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري والتي تعتبر من أفضل الطرق لتقدير تلك العنصر. حيث تم قياس (تركيز الكروم ، الكاديوم ، الزنك) باستخدام اللهب بواسطة غاز (Air-Acetylene) والرصاص باستخدام الفرن الجرافيتي والزئبق باستخدام تقنية البخار البارد. في تحديد تركيز تلك العناصر تم إتباع طرق التحاليل القياسية في (ASTM).

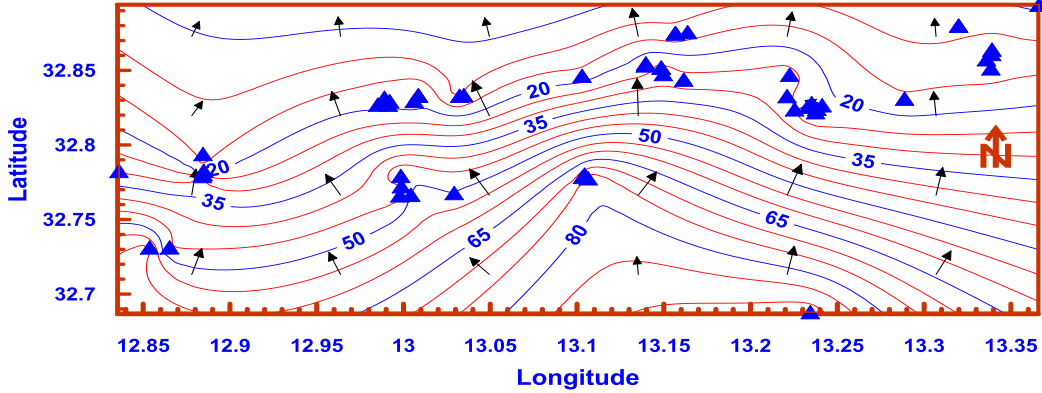
النتائج والمناقشة

حسب النتائج المتحصل عليها يمكن استخلاص النتائج التالية:

1 - **الخران الجوفي بالمنطقة:** من متابعة التكوين الصخري للآبار المحفورة ومن خلال البيانات و الخرائط الجيولوجية المتاحة، تبين أن الخزان الجوفي تابع لصخور العصر الرباعي و الميوسيني ويتكون من الرمل وطبقات من الحجر الرملي و الحجر الجيري، وتتخلله في بعض المواقع طبقات من الطين والحجر الطيني. يعتبر الخزان من أهم الخزانات الجوفية بالمنطقة ويستغل على نطاق واسع. يتراوح عمقه ما بين 30متر و160متر تحت سطح الأرض و يتراوح السمك المشبع من 10متر إلى 90 متر. تتراوح إنتاجية الآبار التي تستغل هذا الخزان ما بين 20 - 50 م³ / الساعة (الهيئة العامة للمياه، 2006). من خلال قياس مستوى الماء في الآبار وجد أن منسوب الماء الجوفي في المنطقة يتراوح من 4 متر إلى 95 متر فوق مستوى سطح البحر. شكل (2) يوضح التوزيع المكاني لمنسوب الماء الجوفي بالنسبة لمستوى سطح البحر في الخزان الجوفي السطحي. بالرجوع للشكل يتضح أن الانسياب الطبيعي للمياه الجوفية يكون في العام في اتجاه الشمال إلا أنه يتأثر بالضخ من الآبار وذلك كما هو مبين باتجاه الأسهم. في المنطقة.

ب . **درجة الحرارة و درجة التفاعل (pH) :** في العام درجة حرارة عينات المياه المجمعة تراوحت بين (18-30°C) إلا أن معظمها تراوح بين (21-25°C) وتقع ضمن الحد المسموح به لمعظم

الاستعمالات. قيم درجة التفاعل (pH) تراوحت بين (8 - 7.1) وهي أيضا تقع ضمن الحد المسموح به لمعظم الأغراض حسب المواصفات المحلية والعالمية .

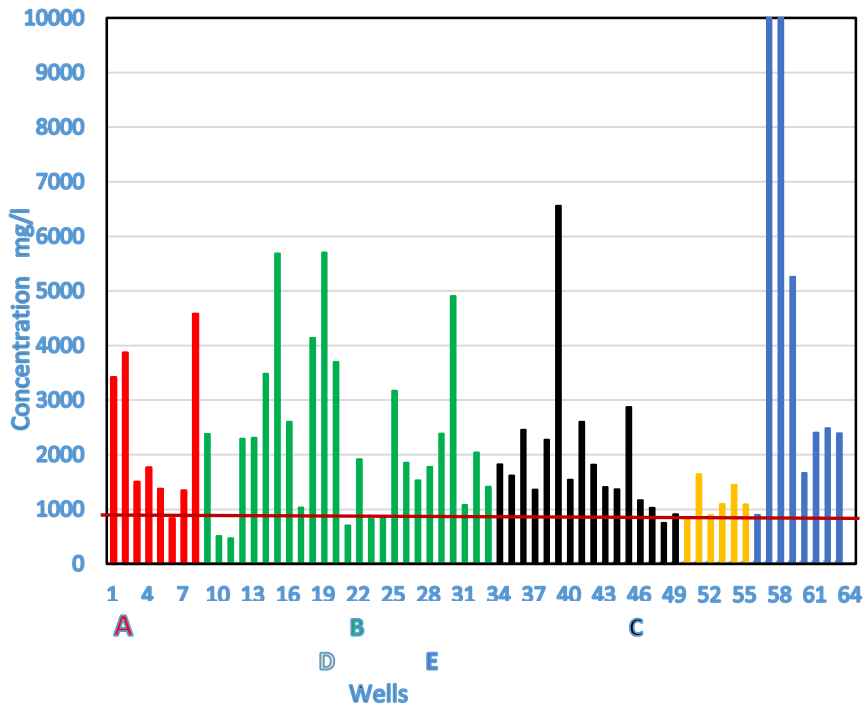


شكل (2) توزيع منسوب المياه الجوفية بمنطقة الدراسة

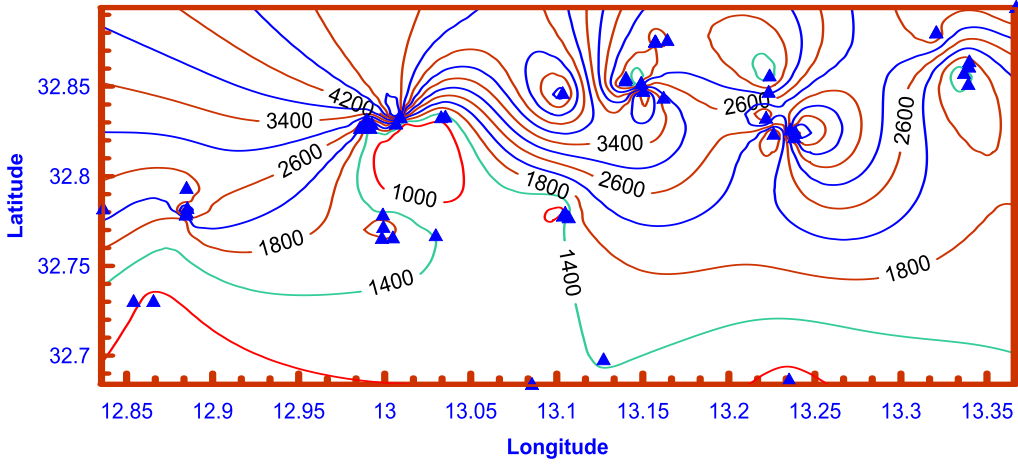
ج. الموصلية الكهربائية (EC) والأملاح الكلية الذائبة (TDS): على اعتبار أن (EC) هي مقياس غير مباشر للأملاح الكلية الذائبة، لذلك تم تحديد (EC) في المنطقة حيث تراوحت من (0.7 mS/cm) في البئر (d₄) إلى (55.3 mS/cm) في البئر (E₃).

نتائج تحاليل للأملاح الكلية الذائبة لأبار الدراسة موضحة بالشكل (3) وقد تفاوتت بين مناطق الدراسة. في منطقة تاجوراء تراوحت قيمتها من (834.8 ppm) في البئر (A₇) إلى (3922 ppm) في البئر (A₁) و باستثناء البئر (A₇) تعتبر كل الآبار ملوثة. في منطقة طرابلس تراوحت قيمتها من (468.9 ppm) في البئر (B₄) إلى (5702 ppm) في البئر (B₁₂) وتعتبر كل الآبار ملوثة باستثناء الآبار (B₃, B₄, B₁₄) في منطقة جنزور تراوحت القيمة من (751.1 ppm) في البئر (C₁₆) إلى (6559.2 ppm) في البئر (C₇) وباستثناء البئر (C₁₆) تعتبر كل الآبار ملوثة. في منطقة السواني تراوحت القيمة من (846.4 ppm) في البئر (D₂) إلى (1449.6 ppm) في البئر (D₆) وباستثناء الآبار (D₁, D₂) إلى (D₄) تعتبر كل الآبار ملوثة. في منطقة المايا تراوحت القيمة من (895.4 ppm) في البئر (E₂) إلى (32838 ppm) في البئر (E₃) وباستثناء البئر (E₂) تعتبر كل الآبار ملوثة. هذا على اعتبار أن الحد المسموح به لمعظم الأغراض هو (1000 ppm) وذلك كما هو موضح بالشكل (3). كما توضح تلك النتائج، فإن معظم الآبار التي شملتها الدراسة خاضعة للتلوث وذلك بسبب السحب المكثف وقلة التغذية.

و لإعطاء صورة أوضح عن مدى انتشار التلوث في المنطقة ومعرفة التوزيع المساحي للتلوث، تم التعبير عن (TDS) في صورة خريطة كنتورية شملت عدد (53) بئراً ومستنثيا (11) بئراً لعدم تحديد مواقع البعض منها ووجود بعض القيم الشاذة مثل البئرين (E_3 , E_4) بمصنع المايا للأدوية حيث أن قيمتهما عالية جداً مقارنة ببقية الآبار بسبب الاستغلال المفرط. شكل 4 يوضح التوزيع المكاني لتركيز الأملاح الكلية الذائبة. أيضاً مقارنة نتائج (TDS) في بعض الآبار بما كانت عليه في السابق أثناء الحفر وجد أنها ازدادت بنسب متفاوتة.



شكل (3) تركيز الاملاح الكلية الذائبة بوحدات ملجم /لتر



شكل (4) توزيع الأملاح الكلية الذائبة بمنطقة الدراسة

د - التلوث بالعناصر الثقيلة

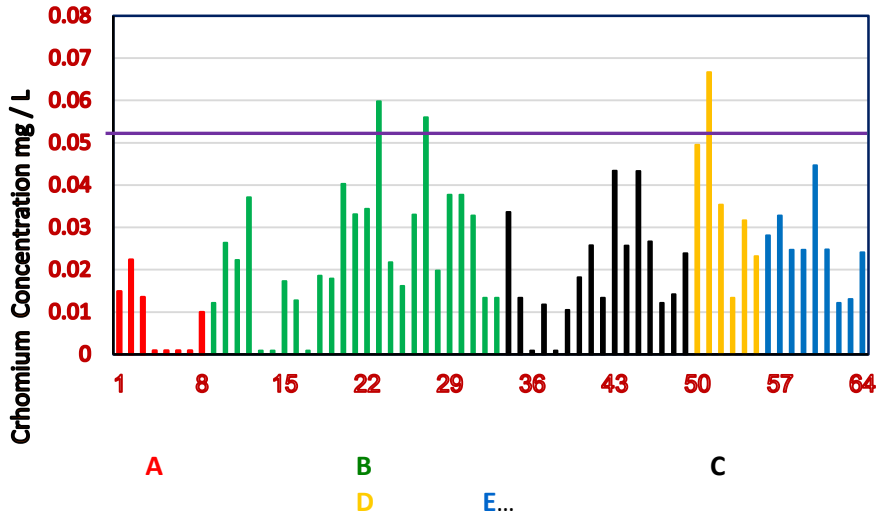
أظهرت النتائج التي تم التوصل إليها إلى وجود تلوث ببعض العناصر الثقيلة ببعض الآبار بمنطقة الدراسة وذلك كما هو موضح في الآتي:

الزئبق (Hg): من خلال تحاليل العينات أتضح أن تركيز الزئبق يقع تحت مستوى حساسية الجهاز في كل الآبار باستثناء البئر (B₁₅) الموجود بمصنع التحرر للمنظفات بقده و الذي وصل فيه التركيز إلى (0.0014 mg/l) حيث فاق الحد المسموح به وهو (0.001mg/l) و يرجع سبب التلوث إلي وجود خزان نفطي قديم بالقرب من البئر. ومما يؤكد ذلك، فإنه تمت ملاحظة بقع مشتقات نفطية بالبئر عند أخذ العينة.و بذلك تعتبر المنطقة خالية من التلوث بالنسبة لعنصر الزئبق.

الكاديوم (Cd): من النتائج المتحصل عليها ، نجد أن تركيز الكاديوم لم يتجاوز الحد المسموح به وهو (0.005 mg/l) ماعدا في البئر (B₁₉) الواقع بمنطق سوق الثلاثاء حيث وصل تركيز الكاديوم فيه إلى (0.0119mg/l) وهو نفس البئر الذي يحتوي على تركيز عالي من الكروم وترجع زيادة التركيز في

الكادميوم إلى نفس أسباب زيادة تركيز الكروم. تركيز الكادميوم في بقية آبار منطقة الدراسة معظمه تحت حساسية الجهاز (0.001mg/l) .

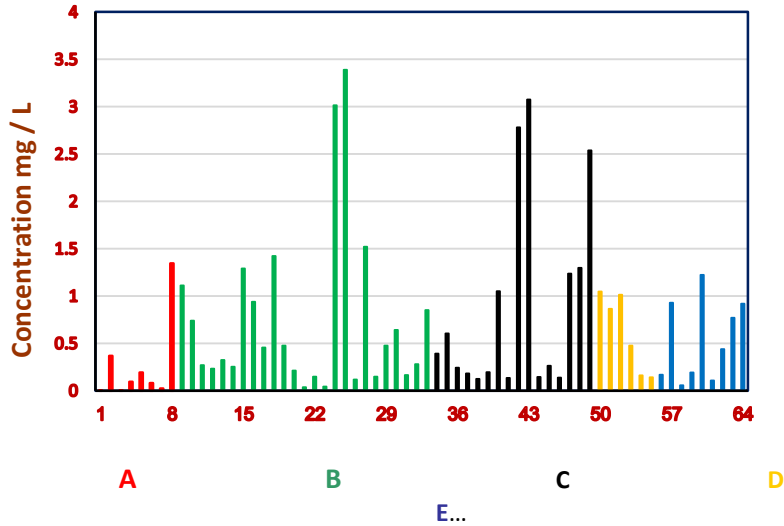
الكروم (Cr) : حسب نتائج التحاليل، تغيّر تركيز الكروم في منطقة الدراسة من أقل من (0.001mg/l) وهي الحد الأدنى لحساسية الجهاز إلى (0.0667mg/l) بالبئر (D₂) الواقع بمزرعة بالقرب من مصنع السماد العضوي بمنطقة السواني على الرغم من بعد مستوى الماء بالبئر عن سطح الأرض. قد يرجع زيادة التركيز إلى التلوث النفطي. أيضا وصل تركيز الكروم إلى (0.056mg/l) في البئر (B₁₉) بسوق الثلاثاء ويرجع سبب التلوث إلى وصول الملوث من السطح لقرب مستوى الماء بالبئر من السطح (13m) ومحاط بأنواع مختلفة من الملوثات. لقد زاد تركيز الكروم في البئرين عن الحد المسموح به وهو (0.05 mg/l)، أما بقية الآبار فبالرغم من وجود الكروم بتركيز متفاوتة في أغلبها إلا إنه تحت الحد المسموح به و ذلك كما هو موضح بالشكل (5).



شكل (5) تركيز لكروم بوحدات ملج/ لتر

الرصاص (Pb): وفق نتائج التحاليل تراوح تركيز الرصاص في العينات من أقل من حساسية جهاز القياس (0.001mg/l) إلى (0.031mg/l) في البئر (A₆) الواقع بالمدينة بمنطقة تاجوراء. أيضا ثاني أعلى قراءة كانت بالبئر (B₁) بمشروع الهضبة الزراعي وترجع الزيادة في التركيز في ذلك البئر إلى التلوث الناتج عن مياه الصرف الصحي و التسميد و الضخ المكثف حيث أن ذلك البئر يستغل في الزراعة و يعتبر من أقدم آبار المشروع المأخوذة في العينة. في العام جميع التركيزات في الآبار المدروسة تقع ضمن الحد المسموح به وهو (0.05 mg/l).

الزنك (Zn): حسب نتائج التحاليل تركيز الزنك في آبار منطقة الدراسة تراوح من (0.036 mg/l) في البئر (B₁₃) بالشركة العامة للتبغ إلى (3.388mg/l) في البئر (B₁₇) الواقع في مصنع أبوسليم للمشروبات ومن تلك النتائج يتضح أن تركيز الزنك في جميع الآبار بمنطقة الدراسة يقع ضمن الحد المسموح به وهو (5.0 mg/l) على الرغم من تفاوت مستوى تركيزه بين الآبار وذلك كما هو مبين بالشكل (6). وترجع وجود هذه التركيزات إلى احتمال تواجده في التكوينات الجيولوجية.



شكل (6) تركيز الزنك بوحدات ملج/ لتر

لمعرفة مدى ارتباط تلك العناصر مع بعضها البعض و تحديد نوع العلاقة التي تربطها، تم تحديد معامل الارتباط (R) بين تلك العناصر كما هو موضح بالجدول (1) و ذلك باستثناء الزئبق لان كل قراءاته كانت تحت حساسية الجهاز في كل الآبار باستثناء البئر (B₁₅). من ذلك الجدول يلاحظ إنه ليس هناك ارتباط قوي بين تلك العناصر باستثناء العلاقة الطردية بين (Ec) و (TDS) ، أما بقية العناصر فالارتباط يعتبر غير معنوي و منه ما يعطي علاقة طردية و الآخر عكسية.

جدول (1) معامل الارتباط للعناصر المدروسة

	Temp	pH	Ec	TDS	Cr	Cd	Zn	Pb	Depth
Temp.	1								
pH	0.1543	1							
Ec.	0.0734	-0.2565	1						
TDS	0.0651	-0.2958	0.9970	1					
Cr	-0.2420	-0.2136	-0.0555	-0.0512	1				
Cd	0.0831	-0.3046	-0.0765	-0.0734	0.4410	1			
Zn	-0.3469	-0.3593	-0.2402	-0.2323	-0.1965	0.2386	1		
Pb	0.3140	0.1173	0.1893	0.2244	-0.3402	-0.096	-0.0310	1	
Depth	0.368	0.3048	0.1616	0.1782	-0.2293	-0.2015	-0.1322	0.5658	1

هـ - المقارنة بالدراسات السابقة

لمعرفة مدى التغير في قيم تلك العناصر مع الزمن تم مقارنة النتائج المتحصل عليها من تلك الدراسة مع دراسة مماثلة أجراها (عبدالعزيز، 1999) بمنطقة تاجوراء. من خلال المقارنة بين الدراستين لوحظ أن قيم الأملاح الكلية المذابة في المنطقة لم تتغير كثيرا و متذبذبة بين الزيادة و النقصان. فيما يخص العناصر الثقيلة المشمولة في الدراستين نجد أن تركيز كل من الرصاص والكاديوم والكروم زاد عما كان عليه بينما تركيز الزنك متذبذب ومنقارب في الدراستين.

الخلاصة و التوصيات :

تم في هذه الدراسة تقدير تركيز العناصر الثقيلة بمنطقة طرابلس، وذلك لمعرفة تأثير بعض الملوثات المتمثلة في مواقع تواجد مياه الصرف الصحي والصناعي ومكببات القمامة والأماكن الصناعية وتقييم مدى تلوث المياه الجوفية بالعناصر الثقيلة. وأظهرت النتائج إن تركيز العناصر الثقيلة في معظم العينات لم يتجاوز الحد الأقصى المسموح به إلا في بعض الحالات وذلك كما تم توضيحه أعلاه. من خلال النتائج المتحصل عليها يجب التأكيد علي الملاحظات التالية :

- على الرغم من أن تركيز العناصر يقع ضمن الحد المسموح به في معظم العينات إلا أن وجودها يعطي مؤشر على وجود مصدر التلوث واحتمالية تلوثها مع الزمن.
- الاهتمام بالتحاليل الكيميائية للمياه الجوفية ووضع برنامج زمني لها وذلك لملاحظة مدى التغير في نوعية المياه ومعرفة مدى صلاحيتها للاستعمالات التي حُفرت من أجلها تلك الآبار.
- الاهتمام بالآبار وتوفير الحماية الصحية والتي تمنع وصول الملوثات السطحية للمياه الجوفية عن طريق البئر.
- الاهتمام بشبكات الصرف الصحي ومحطات التنقية وخاصة التي تحتوي على تصريف المصانع والتشاريكات الصناعية المتوقع احتواؤها على العناصر الثقيلة.
- الاهتمام بمكببات القمامة وذلك من خلال اختيار الموقع المناسب والتصميم الهندسي الذي يأخذ في الاعتبار شروط السلامة البيئية.
- المراقبة الدورية لتحديد التسريبات من المواسير وخاصة الناقلة لمشتقات النفط والكشف الدوري على خزانات الوقود بمحطات الوقود والتأكد من عدم وجود تسرب بها .
- تصريف مخلفات المصانع والتشاريكات الصناعية بالصورة المطلوبة بعد تنقيتها من المواد الغير مرغوب فيها وخاصة العناصر السامة الداخلة في بعض الصناعات .

المراجع العربية

- [1] الباروني ، سليمان (1997م) - "تلوث المياه الجوفية بالجماهيرية العظمي" - الهيئة العامة للمياه - مجلة الماء والحياة (العدد الأول).

- [2] بن يحيى، عبدالرحمن (2004 م) "جودة مياه الشرب في مدينة الغيظة محافظة المهيرة اليمن" مجلة جامعة عدن للعلوم الطبيعية و التطبيقية المجلد التاسع، العدد الثاني دار جامعة عدن للطباعة و النشر.
- [3] الوضع المائي في ليبيا ، تقرير فني صادر عن الهيئة العامة للمياه ، 2006 م
- [4] المراجع الأجنبية
- [5] عبدالعزيز، عبدالرزاق مصباح (1999) تقييم جودة المياه الجوفية بمنطقة تاجوراء، رسالة ماجستير كلية الزراعة جامعة طرابلس.

- [1] Afzal, Muhammad; Ghulam Shabir; Samina Iqbal; Tanveer Mustafa;
- [2] Qaiser Khan; Zafar Khalid, Groundwater at Leather Industrial Area of Kasur,
- [3] Pakistan, Issue8 Vol.42 August 2014 PP,1133–1139
- [4] Annual book of ASTM part 31
- [5] Ledin, A. Pettersson, and B. Cjallard, (1989) ‘ Back ground concentration ranges of heavy metals in Swedish groundwater from crystallization’ Review Water , Air , and Soil Pollution, Vol. 47 pp 419 – 426–
- [6] Tannous, Marie; Joseph Haddad;and Maguy Jabbou ‘Assessment of Groundwater for Heavy Metals in Selected Areas of North Lebanon ’Journal of Earth Science and Engineering 3 (2013) 358–362
- [7] Teta,Charles and Tapiwa Hikwa Heavy Metal Contamination of Ground Water from an Unlined Landfill in Bulawayo, Zimbabwe. Journal of Health and Pollution: September 2017, Vol. 7, No. 15, pp. 18–27



Gharyan Journal of Technolgy

Annual, Corrected and Accademic Journal

Issued By

Higher Institute of Sciences and Technology, Gharyan

Gharyan • Libya

Issue (4) December 2018



Gharyan Journal of Technology
Annual, Reviewed and Academic Journal
Issued By
Higher Institute of Sciences and Technology, Gharyan.

Dr: Melod Mohammed Unis	General Supervision
Dr:Ahmad Ramadan Kobaiz	Editor In Chief
Prof:Abdelati Elalem	Member
Mr: Mohamed Rajab Baiod	Member
Mr:Mohamed M.Alghiryani	Member
Mr:Abdulbasit Mohamad Ali	Member

Contact Us:

Telephone : 0913506053

E-mail: ghjt2016 @ gmail.com

Contents

English Research Papers	Page
Corrosion Evaluation Caused by Activity of Sulfate Reducing Bacteria (SRB) During Shutdown Period in Waha Oil Field. Abduraof Alamari , Hakim Shabani, Eslam Asser, Abdul Quddus Hosen	4
Region of Interest Based Lossy-Lossless Hybrid Compression Technique for Medical Images Using DWT and GSM Seddeq E. Ghrare, Esam Elost.	17
Orientation Angles Quantification for Commingled Fibre/Polypropylene Engineering Fabric Using Partly-Computerized Edge-Detection Image Processing Technique Farag Abdiwi	28
Influence of water on the structure of anion deficient perovskite $BaSr_2TaO_{5.5}$ Labib. A. Awin, Brendan.J. Kennedy and Abduladhim Ali Alarabi	40
Estimating Ground Water Aquifer Transmissivity Using well Specific Capacity Data For Tazerbo Wellfield, SE - Libya. Lubna S. Ben Taher	54

الصفحة	الأوراق البحثية باللغة العربية
12	استخدام حرارة ماء تبريد المحرك لتشغيل منظومة التبريد الامتصاصية لتكييف هواء السيارة حيدر حاتم عبد الصاحب
26	تعيين تركيز الرصاص والزنبق في مجموعة من التوابل في السوق المحلية في مدينة طرابلس أماني عبد السلام علي احميد، مفيدة محمد الفيض، ربيعة عمار النويصري، عبد الناصر البشير عمر، امال عبدالسلام علي احميد، عبد العالي موسى سعد، عبد السلام علي عيسى
41	تلوث المياه الجوفية بالعناصر الثقيلة بمنطقة طرابلس أحمد أبو العيد قنفود، كوثر مسعود حمادي

Corrosion Evaluation Caused by Activity of Sulfate Reducing Bacteria (SRB) During Shutdown Period in Waha Oil Field

Abduraof Alamari¹, Hakim Shabani², Eslam Asser², Abdul Quddus Hosen²

1-University of Gharian faculty of Eng. Dept of Petroleum Eng. Gharian Libya.

2-Higher Institute of Sciences &Technology .Dept. of Chem. Eng. Gharian, Libya.

الملخص:

تعتبر الخطوط الرئيسية لنقل النفط الخام من أهم المنشآت الرئيسية التي تقوم بنقل النفط من الصحراء الى المحطات الرئيسية. حيث تظهر مشكلة تآكل داخلي للأنيبيب والذي يحدث دائما أثناء عملية الانتاج وبالأخص أثناء التوقف (Shutdown) عن الانتاج . مما يؤدي إلى عدم القدرة لرفع معدلات الإنتاج إلى الكميات المطلوبة مجددا نتيجة للتقوب في الانابيب الناجمة عن التآكل . في هذه الورقة تمت دراسة التآكل البيولوجي داخل الخطوط الرئيسية لنقل النفط الخام أثناء فترة التوقف لحقل الواحة التابع لشركة الواحة للنفط والذي يحدث نتيجة النشاط البكتيري والذي يختص بنوع محدد من البكتيريا والمسمى بالبكتيريا المخفضة للكبريتات (SRB) , ومن المعلوم في حالة عدم معالجة هذا النوع من البكتيريا فان نشاطها يزداد في جميع مرافق الانتاج وخاصة في الخطوط الرئيسية للنفط الخام والذي ينتج عنه مشاكل تآكل كبيرة وتسربات والتي تحتاج الى صيانة بتكاليف باهظة الثمن وفي هذه الورقة تم دراسة امكانية إيجاد الحلول الممكنة لحماية الخطوط الرئيسية من التفاعل البكتيري والسيطرة على معدل التآكل لإبقائها في حالة جيدة أطول فترة زمنية ممكنة، وذلك باستخدام العديد من طرق المعالجة والتي يمكن أن تكون كيميائية أو ميكانيكية.

Abstract:

Pipelines are among the main facilities for the transportation of crude oil from production wells to main terminals. Internal corrosion of these pipes may lead to oil spills to surroundings and cause environmental problems as well as loss of production. Among the different types of corrosion responsible of such problems, biological corrosion initiated by bacterial activities maybe the main source for pipelines damage especially during periods of downtimes. In this study, biological corrosion was investigated within the main Al-Waha pipelines for crude oil

transportation. This study was conducted on Al Waha oilfield of Al Waha Oil Company during the long downtime due to the instability of the country and deterioration of the security situation. Field samples were taken during the downtime of Waha oil field. It was found that corrosion occurred in these pipelines as a result of bacterial activity, which is related to a specific type of bacteria called Sulphate Reducing Bacteria (SRB). If this type of bacteria is not properly treated, the activity of this type of bacteria will spread-out in all production facilities, and results in large corrosion problems and leakage, and increase maintenance costs. This paper highlighted different types of treatment processes, such as mechanical and chemical treatment processes. It was concluded that despite of effectivity of mechanical treatment process, chemical treatments maybe more effective especially for prolonged periods of downtimes. Examinations of chemical treatments using biocides found to be very effective, it can be used to control the corrosion rate and keep pipelines in good condition for as long as possible.

Key words: pipe line corrosion, sulfate reducing bacteria, biocides.

Introduction:

The oil transportation lines in all fields considered as one of the most important structure facility to export oil from desert to main terminals. the materials of these lines are subjected to degradation after some times in use, these would result in the loss of mechanical properties like strength, ductility, impact strength; and may lead to loss of materials, reduction in thickness and at times ultimate failure due to corrosion^[1,2]. The reservoir fluids in oil and gas fields around the world vary greatly in composition. In some cases the reservoir fluids basically comprise of any one or combination of the following types of fluids with dissolved and suspended solids, based on the reservoir formation. The ageing reservoirs will be souring (increase in the acid gas-Hydrogen Sulfide level) and with the increase in the water cut. The corrosivity of the fluids increases as the well is being drained of the fluids. Where Corrosion is defined as the destruction of a metal by a chemical or electrochemical reaction. Corrosion occurs, when a metal in contact with water; forms a corrosion cell. The corrosion cell generally has four components, the aqueous phase (water), which acts as an electrolyte, ions migrate through forming an anode on the metal surface; where the metal itself considers a metallic path connecting the cathode to the anode^[3]. Corrosion in oil and gas industry is mainly due to the reservoir and well fluids tapped during the exploration and production operation. Internal corrosion in oil and gas pipe lines is primarily caused by the

presence of water together with acid gases (carbon dioxide or hydrogen sulphide) or sulphate reducing bacteria (SRB)^[4]. Microbial corrosion can occur and advance through two main mechanisms. The first methods of microbial enhanced corrosion occurs from microorganisms producing acidic metabolic by products or from microorganisms participating directly in the electrochemical corrosion of the pipe. These mechanisms directly cause or promote the corrosion process. Microbial influenced corrosion can also occur from the presence of biofilms. These biofilms create a micro-environment which differs from the surrounding environment, forming a corrosion cell and initiating the corrosion process. Microbial corrosion commonly caused by Fungi as, Acid-Producing Bacteria (APB), Sulfate-Reducing Bacteria (SRB) and Iron Reducing Bacteria (IRB). In oil and gas pipelines, Acid Producing Bacteria and Sulfate Reducing Bacteria are commonly found.

In practice Sulphate reducing bacteria are one of particular group of microbes that frequently induce corrosion in pipelines. Although different strains of SRB exist that flourish under different conditions, this group of bacteria all perform similar chemical reactions involving the reduction of sulfate in the pipeline fluid. Due to the prevalence of these bacteria, many studies on microbial corrosion focus on SRB in detail, and some studies have been conducted solely on the corrosive abilities of SRB^[5]. Through metabolic processes, SRB reduce this sulfate to sulfide, which corrodes the pipeline interior through a reduction/oxidation reaction^[6]. Most sulphate reducing bacteria are anaerobic and thrive in oxygen-poor environments, such as within a biofilm^[6]. In addition to reducing sulphate, different strains of this bacteria can also reduce other sulfur compounds such as sulfite or thiosulfate through different chemical reactions^[7]. although significant amounts of research have been performed on the corrosive effects SRB, the reaction mechanisms of SRB are still not fully understood. This lack of understanding is due to both the large number of different varieties of SRB as well as the fact that in a realistic environment, SRB will not be the only bacteria present and corrosion will be caused by all the microorganisms in the biofilm^[7]. Thus, laboratory experiments cannot take these factors into account. Nevertheless, many theories have been proposed about SRB mechanisms and research is still being conducted to better understand SRB. Sulphate Reducing Bacteria are active in promoting and accelerating corrosion of systems completely void of oxygen. While other microorganism such as sulfide or acid producing bacteria may play some role in corrosion, sulphate reducers are by far the most important and damaging in producing oil industry.

Treatment Considerations:

Basically two methods are used to treat the microbial problem, mechanical treatment and chemical treatment. Mechanical treatments are rather limited, both by nature and by their effect on microbial problems. From the standpoint of controlling the growth of bacteria in water injection system, these point may be considered:

- Selection of water sources can reduce or circumvent a potential problem.
- Aeration of water to aid in hydrogen-sulfide or iron removal will also tend to render the water less suitable to the growth or reproduction of strictly anaerobic bacteria such as sulfate-reducers.
- Coagulation, sedimentation and filtration Water treatment processes can effectively limit microbial growth and reproduction in the water system.

All these procedures usually tend to reduce the total bacterial population; as usually practiced. However, these methods are not very efficient in themselves for correcting a specific microbial problem. Usually at points downstream from these units, a progressive increase in numbers of microbes is found unless other treatments are used.

Pipe line pigging could be one of the most useful method to clean all main pipe line. Where pigs are devices inserted into and travel throughout the length of pipe line, driven by product flow. During the construction of the line, pigs can be used to remove debris that accumulates. Testing the pipeline involves hydro-testing and pigs are used to fill the line with water and subsequently to dewater the line after the successful test. During operation, pigs can be used to remove liquid hold-up in line, clean wax off the pipe wall^[8]. Chemical treatment is one of the most effective ways to ensure complete control of the microbial problem. Chemical compounds used in treatment can classified into two main categories. One that kills bacteria and the other inhibits or delays the growth of bacteria but does not kill organisms^[8]. The substances that give the same results against other forms of life are called biocides and bio state respectively. Biocides traditionally known as chemicals capable of destroying living organisms. The modern definition of biocide is a formulation containing one or more active substances that will-in very small doses-repel, render harmless control, or destroy harmful organisms. Two main classes of oil field biocides, Oxidizing biocides , oxidize organic matter leading to immediate death of the cell and quick killing rate these not have long lasting, and Non –oxidizing biocides, work by interfering with processes within

the bacterium e.g. reacting with amino acids in the cell wall to destroy cell wall and kill bacteria these have longer lasting effects .

Practical Study:

This study was conducted on Al Waha oilfield of Al Waha Oil Company during the long downtime due to the instability of the country and deterioration of the security situation. The study included two main pipelines for transporting the crude oil, (LA – 7 & LOC- 10). During the past four decades, there was no internal corrosion activity had occurred. In year 2011, Waha field (WOC) has been shut down for almost 10 months, with no harm recorded to the crude oil transmission pipeline, after a year and a half Waha field was shut down by force about two years and a half. Waha oil company implemented the integrity assessment of the pipe based on the results of intelligent pig survey accomplished in year 2007-2008 and appropriate recommended actions have been taken to increase their life time , however these two pipelines were subjected to frequent failure in year 2015, Where internal spills resulting from internal corrosion are found everywhere along the two-pipe line^[9].

(Bs) & (W) Measurement:

water content in crude oil of transmission pipelines at Waha station gets a bit high reading in year 2017.when cleaning scrapping pig lunched through defa 20 and GAILO 30 as shown in Figure (1) and Figure (2) ^[9].

Chemical Treatment:

The biocide used for this study to treat SRB activity at Waha oil field are D(3986) , D(2947) the characteristics and specification as shown in table(A) ^[9]

Table(A) Characteristics and Specification of Biocides.

Biocide	Density(20 ^o)c	Viscosity(20 ^o)	appearance	PH(1% solution)
D(3986)	Appr.1.08g/ml	Low viscous	Colorless liquid	3.2 – 4.2
D(2947)	Appr.1.03g/ml	3mpa	Clear liquid	Appr. 8

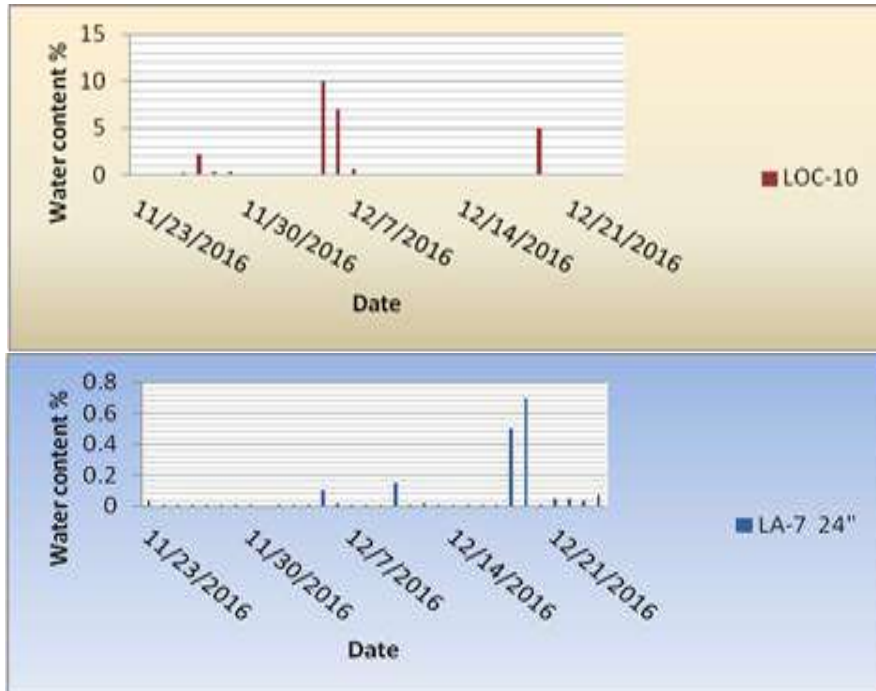


Fig (1) Water content on 2016

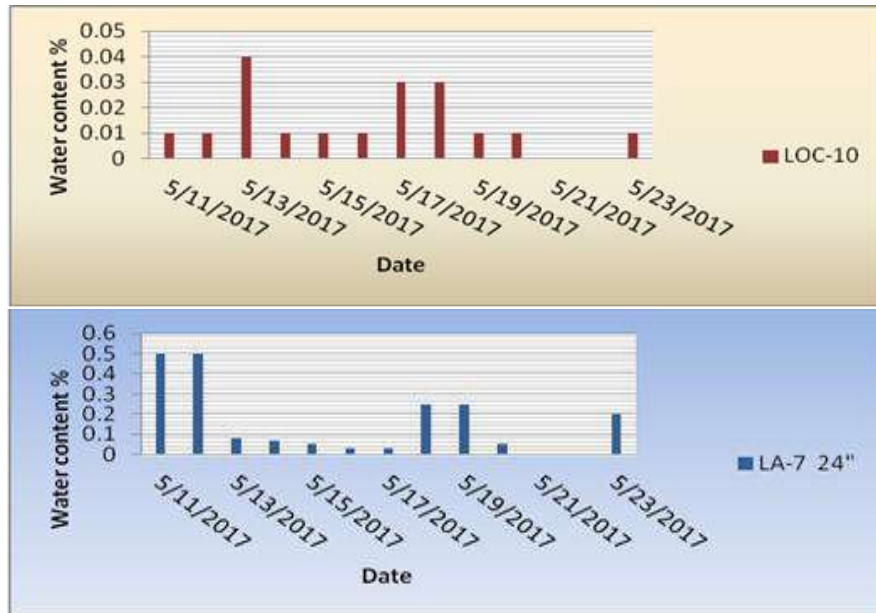


Fig (2) Water content on 2017

The chemical treatment was carried out at WSW (81, 83, 110, 385 & 463), the experiment have been done in Waha corrosion section on Dec-2017 to detect the SRB activity as follows:

The water sample were taken from six different wells in DEFA area of Waha field. the sample were treated before been subjected to sulphate reducing bacteria growth monitoring test using serial dilution as shown in Figure (3).

Serial dilution analysis was done, this method presents a procedure for growth pattern determined from a triplicate. Test was used to enumerate the number of bacteria per mil of the sample for a given period.

- 1)- A two dozen of vials containing 12 vials were taken Labeled on each pack is the sample location, with date of inoculation and time of inoculation. The top of the pack is divided into six sections as follows; 1a, 1b, 1c, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 3c,4a, 4b, 4c, 5a, 5b, 5c and 6a, 6b, 6c. Using a new syringe, 1ml of the sample to be analyzed was picked, injected it into 1a, shaken, using the same syringe, 1ml of the sample to be analyzed was picked and inject it into 1b, and then shaken. The above steps were repeated for 1c, 2a, 2b and 2c shaken and then disposed.
- 2)- Same was done for 3a, 3b and 3c as well as 4a, 4b, 4c and 5a, 5b, 5c and 6a, 6b, 6c, For sulphate reducing bacteria, incubation was done at 31.5°C (88.7°F) for 28days, bottles is then used to determine the Number of bacteria in the original sample using a statistically derived table.
- 3)- Twenty eight table monitoring sheet was generated to monitor the growth of the bacteria daily for 28 days by indicating positive sign (+) if any bottle changes its colure to black (indicating growth) and a negative sign (-) if no change in colure (no growth).as shown in Figure (3)

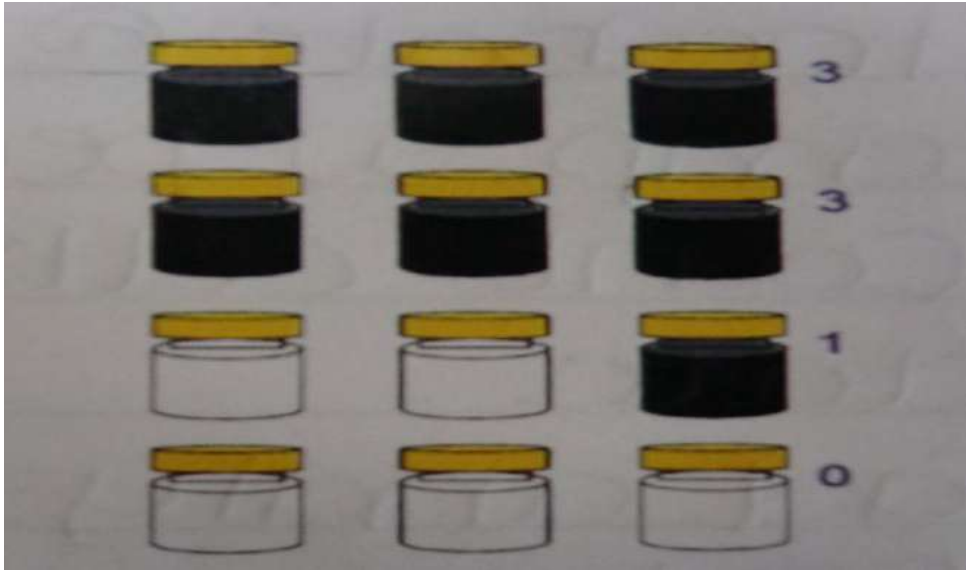


Fig 3: Dilution Samples

Results and Discussion:

The growth rate of bacteria after 28 days is shown in Table (B) as well as Figures from (4) to (7).

From the results of the growth rate of sulfate reducing bacteria in produced water sample carried out. It is clear from Figure (5) and Figure (6) there is no growth occurred during 28 days this indicates that the treatment of biocides was probably working and should got excellent results from this treatment which was held every 7 days. The growth rate of the Sulphate Reducing Bacteria is very high when there is no treating done for the wells using biocides as shown in Figure (4) and Figure (7).

Table [B]: Water SRB Monitoring Report(monthly)

Location	Collected Date	1= 10 col/ml												2= 100 col/ml												3= 1000 col/ml												Result
W/SW-91	2-Dec	123	124	125	126	127	128	129	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	Result								
		0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)								
W/SW-93	2-Dec	123	124	125	126	127	128	129	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	Result								
		0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)								
W/SW-87	2-Dec	123	124	125	126	127	128	129	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	Result								
		0(+)	0(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)								
W/SW-110	2-Dec	123	124	125	126	127	128	129	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	Result								
		0(+)	0(+)	0(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)								
W/SW-385	1-Dec	122	123	124	125	126	127	128	129	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	Result								
		1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)								
W/SW-463	1-Dec	122	123	124	125	126	127	128	129	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	Result								
		0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)								
W/SW-463	1-Dec	122	123	124	125	126	127	128	129	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	Result								
		0(+)	0(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)	1(+)								
W/SW-463	1-Dec	122	123	124	125	126	127	128	129	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	Result								
		0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)	0(+)								

Conclusion:

It is concluded that, when Sulfate Reducing Bacteria (SRB) are in the sample. sulfate reduced to hydrogen sulfide (H_2S) during incubation. The H_2S reacts with the ferrous iron in the vial to form black iron sulfide. This sulfide commonly forms in the vial, sulfate reducing bacteria typical grow in anaerobic conditions deep as a part of a microbial community, and the water sample turns black due to the high level of H_2S present in the sample. Sulfate reducing bacteria can cause problems such as strong odors, blackening of equipment, slime formations and the start of corrosive processes. After the shutdown period about three years for Waha oil field they found an increase for leaks on the main pipeline especially when pipe pigging is taken place, due to the stagnant water area. Many factor leads to cause corrosion one of these factor is a high activity of sulfate reducing bacteria which is leads to sour corrosion in the absence of oxygen. So the best period time to get best results that the treatment using biocide must be done every seven days.

The biocide treatment have an acceptable results of controlling the activity of SRB, But this treatment cannot terminate this bacteria which could leave the bacteria to grow and become billions of colonies in the absence of oxygen in the stagnant areas especially during shut down for long period of time.

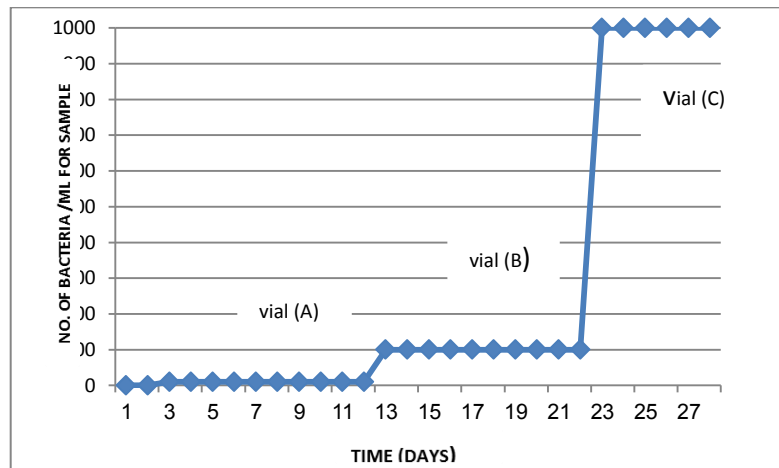


Fig 4: Bacteria Growth Over Time (WSW-463)

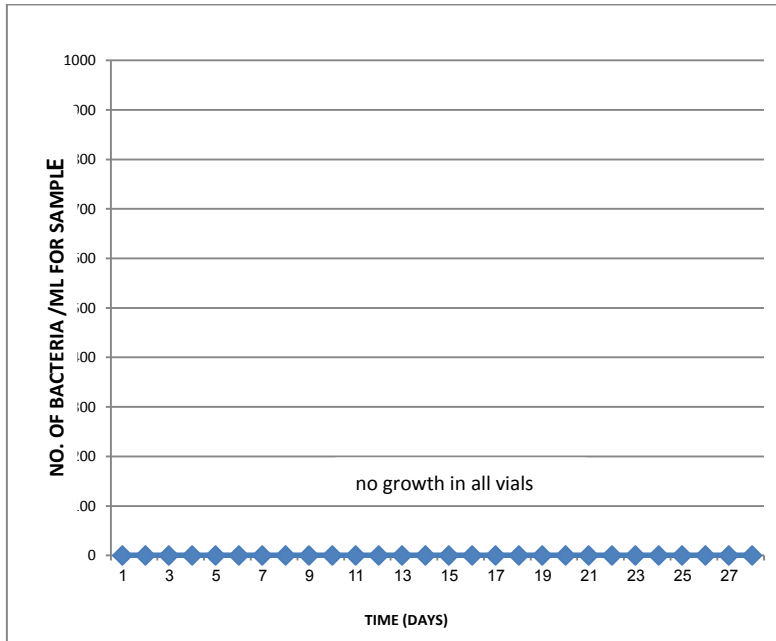


Fig 5: Bacteria Growth Over Time (WSW-81)

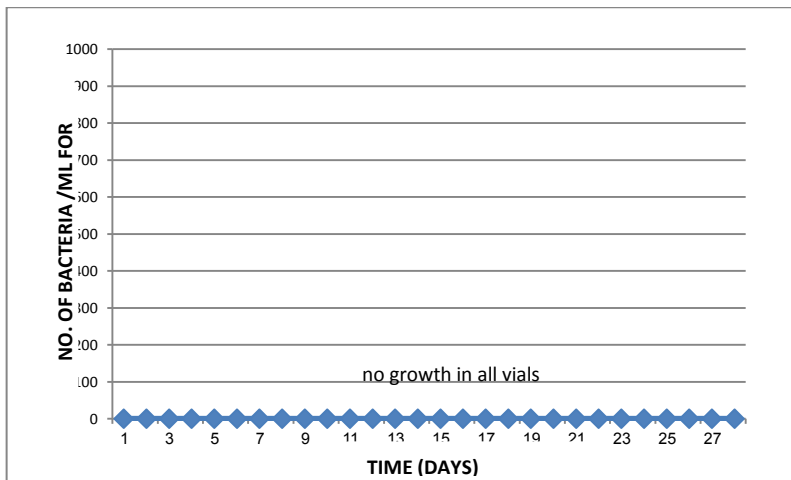


Fig 6: Bacteria Growth Over Time (WSW-83)

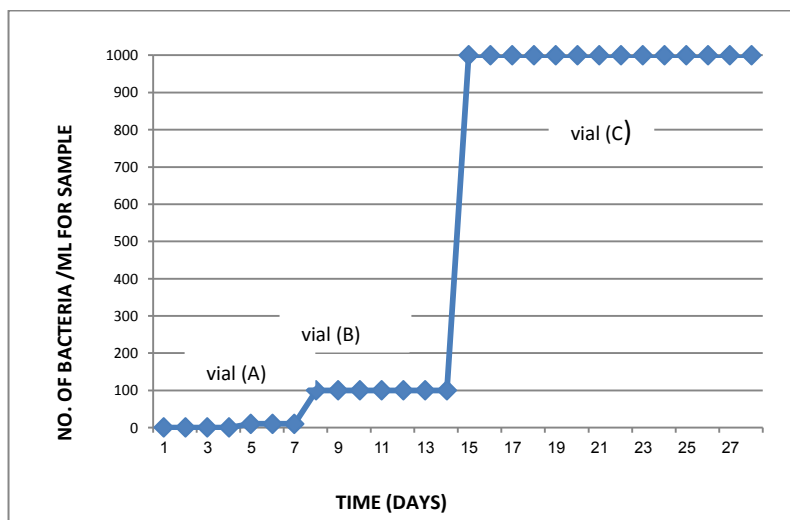


Fig 7: Bacteria Growth Over Time (WSW-87)

Recommendations:

- 1- Under deposit corrosion, one of the main factors that could lead to cause damage (leaks) to the main pipe lines, this type of corrosion must be treated using alternative treatments which could be chemically like biocide treatment and mechanically by using pipe pigging.
- 2- An action must be taken before the shutdown to minimize the distraction power of corrosion during the shutdown period
- 3- Chemical treatment should be carried out inside the main lines before stopping completely using the appropriate type of pipe pigs.
- 4- It is necessary to develop new methods to treat this bacterial activity ,there are many studies that use either nitrate/nitrite injection or ultrasound, as this technology is still under development.
- 5- The treatment for the (SRB) must be held within every 7 days.
- 6- Locate the damaged pipeline location (lowered down ground) , use internal coated pipe.

References:

- [1] C.H. Achebe, Member, IAENG, U.C. Nneke, and O.E. Anisiji Analysis of Oil Pipeline Failures in the Oil and Gas Industries in the Niger Delta Area of Nigeria.
- [2] L.K. Popoola et al. (2013, Sept.) Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. International Journal of Industrial Chemistry [Online]. 4(35), 1-15. Available: <http://www.industchem.com/content/pdf/2228-5547-4-35.pdf>
- [3] Prof. K. A. Natarajan, IISc Bangalore. Advances in Corrosion Engineering(Corrosion: Introduction – Definitions and Types).
- [4] Roland Palmer-Jones U.K. Repairing Internal Corrosion Defects in Pipelines - A Case Study
- [5] W. A. Hamilton. "Sulphate-reducing Bacteria and Anaerobic Corrosion, " Annual Review of Microbiology, vol. 39, pp. 195-217, 1985.
- [6] R Javaherdashti, Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight. London, United Kingdom: Springer London, 2008, pp. 49-57.
- [7] P. Marcus, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, 2nd ed. New York, NY: CRC Press, 2002, pp. 750-754.
- [8] Dr.M.T.Pand. Microorganisms in Re-circulatory Water Systems and Their Significance in Fouling’.
- [9] WahA Corrosion Section, 2016 and 2017 , investigation for the main pipe lines water content, pigging and operating pressure.

Region of Interest Based Lossy-Lossless Hybrid Compression Technique for Medical Images Using DWT and GSM

Seddeq. E. Gharare¹, Esam Elossta²

¹ Department of Electrical and Computer Engineering, Faculty of Engineering,
University of Gharyan, Libya

² Department of Computer Engineering, The Higher Institute of Science and
Technology, Gharyan, Libya

seddeq@jgu.edu.ly¹, eeossta@ymail.com²

المخلص

تعتبر الصور الطبية من الطرق الشائعة الاستخدام لتشخيص الامراض. تشمل هذه الصور صور الحاسوب المقطعية وصور الرنين المغناطيسي وصور الموجات فوق الصوتية وصور اشعة اكس وغيرها. تعتبر كمية البيانات في الصور الطبية كبيرة جدا وبالتالي فانها تحتاج الى مساحة وسرعة عالية لتخزينها او ارسالها وعليه فان عملية ضغط تلك الصور يعتبر الحل الامثل لتقليل حجمها وزيادة سرعة ارسالها. في هذه الورقة تم اقتراح طريقة هجينة لضغط بيانات الصور الطبية باستخدام الضغط بدون فقد والضغط بفقد للاجزاء المهمة والاجزاء الغير مهمة على التوالي. هذه الطريقة تعتمد على استخدام محول الموجة المتقطع لضغط بيانات الصورة بفقد ومصفوفتي التدرج الرمادي والثنائية للضغط بدون فقد. النتائج المتحصل عليها تثبت ان الطريقة المقترحة افضل من بعض الطرق الاخرى في حالة الاجزاء ذات الاهمية صغيرة الحجم.

الكلمات المفتاحية: محول الموجة المتقطع ، الاجزاء ذات الاهمية ، ضغط الصور ، الصور الطبية.

Abstract:

Medical images modalities are extensively adapted and used for disease diagnosis. These imaging modalities include computed tomography (CT), magnetic resonance imaging (MRI), ultrasound (US), and X-ray... etc. The problem associated with medical images is the storage space and bandwidth required for archiving and transmission of this kind of images. Thus image compression is a key factor to reduce the bit rate for transmission or storage while maintaining an acceptable reproduction quality.

In this paper, an efficient ROI compression approach using hybrid lossy-lossless compression technique will be presented. This method is based on applying discreet wavelet transform (DWT) as a lossy method and grayscale matrix (GSM) coding algorithm as lossless method. The results show that the performance of the proposed method is much better than the other existing techniques especially with smaller regions of interest.

Keywords : DWT, ROI, Image Compression, Medical Image.

I. Introduction

Visual inspection of medical images is an important task in diagnosis that demands experience and great concentration. The rapid advancement in digital image processing has led to computer assisted diagnosis (CAD) [1]. Even the CAD is used for diagnosis purposes, still medical images have to be in a compressed form. [1,2]

Image communication systems for medical images have bandwidth and image size constraints that result in time-consuming transmission of analog raw images [2,3]. The movement towards digital images in radiology and telemedicine presents the problem of how to conveniently and economically store, retrieve and transmit volumes of digital images. Thus digital image data compression is necessary in order to reduce the storage of medical images and solve practical limitations of transmission bandwidth. However, as the number of digital modalities increases, the demand for an efficient medical image compression is increasing. Thus image compression is a key factor to improve transmission speed and storage, but it risks losing relevant medical information [2]. It exploits common characteristics of most images that are the neighboring picture elements or pixels are highly correlated [4]. It means a typical still image contains a large amount of spatial redundancy in plain areas where adjacent pixels have almost the same values.

Image compression techniques can be classified into two different categories; lossy and lossless. Lossless compression allows for the perfect reconstruction of the original images, but yields small compression ratios around 3:1 even under state of the art coding methods. [5]. On the other hand, significantly higher compression ratios can be obtained if the loss of quality can be allowed, thus; more compression is obtained at expense of higher image degradation, which may cause misdiagnosis. However, a hybrid lossy-lossless compression technique can be applied on different regions of the image. Since only a small portion of the

image (ROI) might be diagnostically useful, this region can be lossless compressed while the rest is lossy compressed.

In this paper, an efficient hybrid lossy-lossless compression technique has been proposed. Our new lossless algorithm used as lossless technique to compress the ROI [6], while a lossy wavelet-based compression is used as lossy technique for the rest of image regions. More details on this technique will be explained in the next section.

II. Materials and Methods

A region of interest (ROI) is defined as the area of an image which is clinically or diagnostically important to doctors who can free to identify the ROI based on their needs. In this study a sample of 8-bit per pixel grayscale images have been used. The original MRI test images are shown in figure 1, while the original CT test images are shown in figure 2. These images are first read then a region of interest is chosen and extracted.

There are two methods to identify the ROI, one is manual and the other is automatic. The manual method was used in our case to identify the ROI of 10% and 15% size. The ROI has been losslessly compressed whereas the remaining image was lossy compressed.

The following figures show some of compressed images, where the GSM algorithm proposed in [6] were used as a lossless technique to compress ROI, while the DWT was used as a lossy technique to compress the remaining image. The general block diagram of the proposed method is illustrated in figure 3.

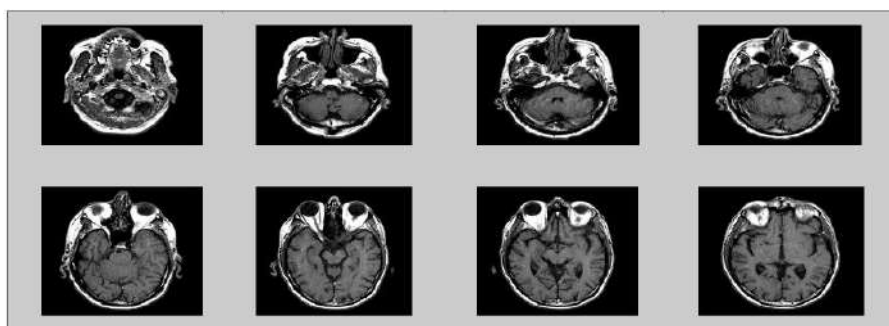


Figure 1: Original MRI Test Images

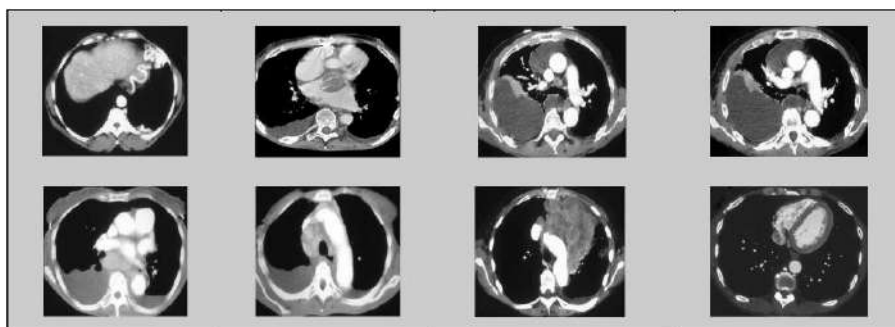


Figure 2: Original CT Test Images

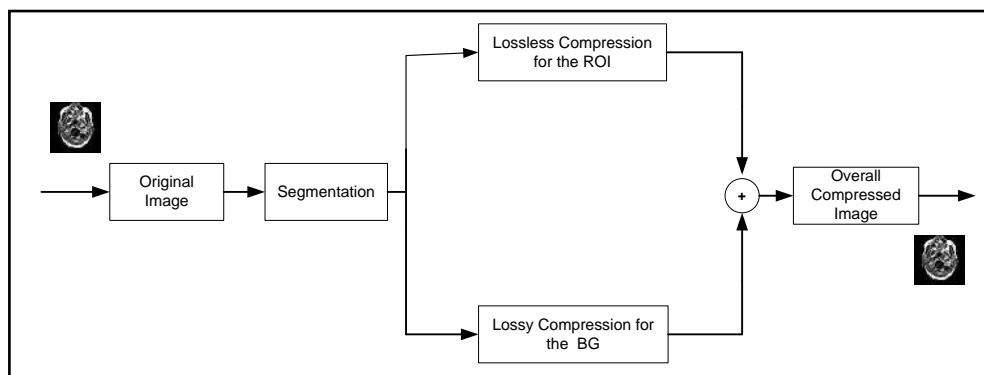


Figure 3: General Block Diagram of the Proposed Method

Table 1: Steps of the Proposed Method

```

1:// start
2:// Read the original image
3:// Segment the image into ROI and BG
subimages
4:// Segmentation Process:
5:// Select the coordinates of the ROI subimage
6:// if the selected coordinates are correct
    Extract the (ROI)
7:// else goto 5
8:// For the (ROI) subimage
    Apply the lossless algorithm [6]
9:// for the rest of mage
    Apply lossy compression using DWT
10:// end
    
```

The proposed lossless algorithm is based on only two matrices, binary matrix and grayscale matrix, that's why is called GSM The main steps of the proposed algorithm are as follows:

STEP1: Read the original image matrix [OR].

STEP2: Construct the binary matrix [BM] and grayscale matrix [GSM] as explained in the next steps.

STEP3: Compare each pixel in the matrix [OR] with the previous pixel in the same matrix as indicated in figure 3.

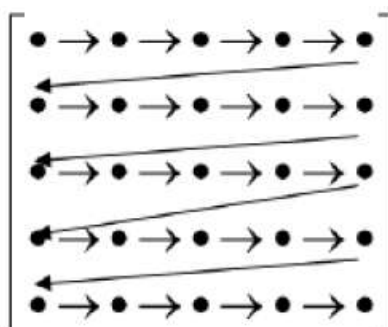


Figure 3: Original Image Pixels Comparison

STEP4: The binary matrix elements are calculated as follow

$$[BM]_{i,j} = \begin{cases} 0 & \text{if } [OR]_{i,j} = [OR]_{i,j+1} \\ 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

where: $i = 0, 1, 2 \dots M$

$j = 0, 1, 2 \dots N$

M, N is size of the original image

STEP5: First element in [GSM] is set to be equal to the value of the first pixel of [OR]

STEP6: The rest of the elements of [GSM] are calculated as follows:

$$[GSM]_k = \begin{bmatrix} nul & \text{if } [OR]_{i,j} = [OR]_{i,j+1} \\ [OR]_{i,j} & \text{otherwise} \end{bmatrix} \quad (2)$$

where: $k= 0,1,2, \dots, l$

l is size of the grayscale matrix $[GSM]$

Note that $[BM]$ is a two dimensions matrix while $[GSM]$ is a one dimension matrix.

STEP7: The original image can be reconstructed as follows:

$$[rec_img]_{i,j} = \begin{bmatrix} [GSM]_k & \text{if } [BM]_{i,j} = 0 \\ [GSM]_{k+1} & \text{if } [BM]_{i,j} = 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

The performance of the proposed algorithm is measured by compression ratio (CR) achieved which is defined as follows [7]:

$$CR = \frac{\text{original file size}}{\text{compressed file size}} \quad (4)$$

The quality of the compressed image is measured using Peak Signal-to-Noise Ratio (PSNR), based on the Mean Square Error of the reconstructed image. The formula for PSNR calculation is given by [7]:

$$PSNR = 20 \log \left(\frac{2^B - 1}{MSE} \right) \text{dB} \quad (5)$$

where B is the bit depth of the image. For an 8-bit image, the PSNR is computed by [7]:

$$PSNR = 10 \log \left(\frac{(255)^2}{MSE} \right) \text{dB} \quad (6)$$

MSE is the Mean Square Error and it can be calculated using the following formula [7]:

$$MSE = \frac{1}{NM} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{M-1} \left[|f(i,j) - f^*(i,j)|^2 \right] \quad (7)$$

where:

M, N is the image size

$f(i,j)$ is the original image

$f^*(i,j)$ is the compressed image

III. Results Discussion

The proposed method algorithm is explained in table 1. A sample of sixteen 8-bit grayscale images has been used in this study. Each image is broken down into two subimages (ROI and BG). The ROI size has been chosen to represent 10% and 15% of the original image. The ROI is processed using our proposed lossless coding algorithm [6], while the rest of the image is lossy compressed using discrete wavelet transform. Figure 4 and 5 shows the ROI technique applied on MRI and CT images respectively. The first row in each figure shows the original image, the extracted ROI and the background. The second row shows the compressed ROI using our lossless technique proposed in stage two, then the compressed background at high compression ratio and finally the overall reconstructed image with ROI and background.

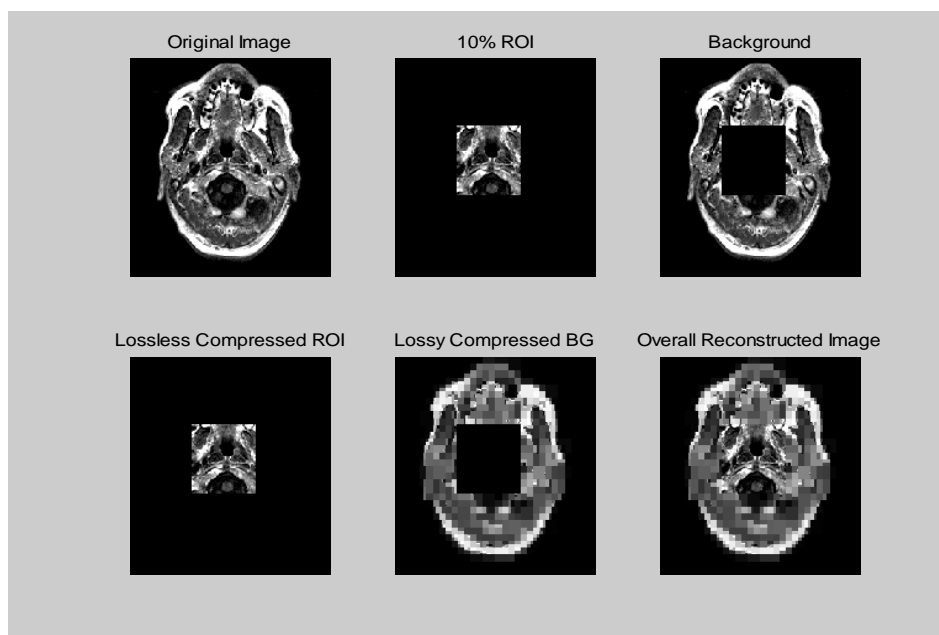


Figure 4: The Original MRI Image and its 10% ROI

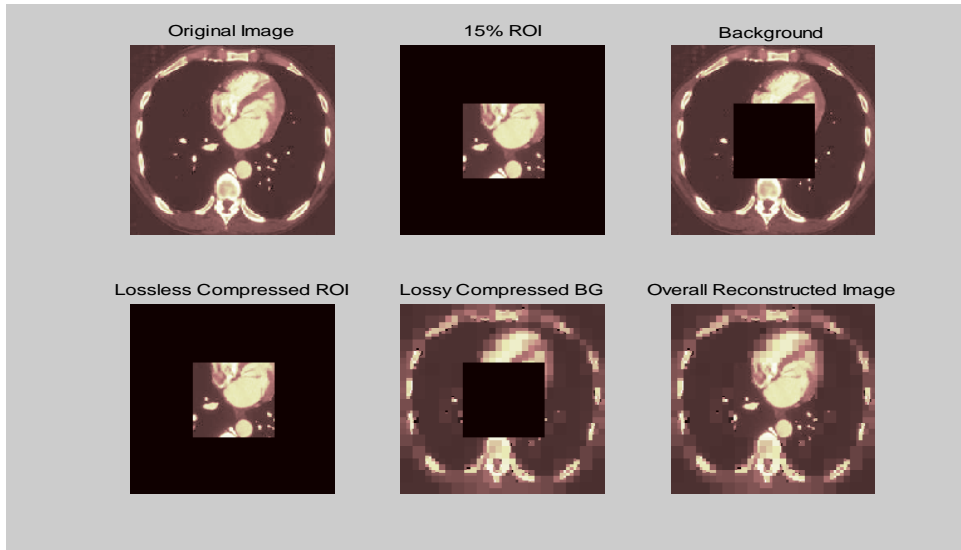


Figure 5: The Original CT Image and its 15% ROI

The PSNR comparison of the MRI images with 10% ROI and 90% background is plotted in figure 6 while the PSNR of the CT images with 15% ROI and 85% background is plotted in figure 7.

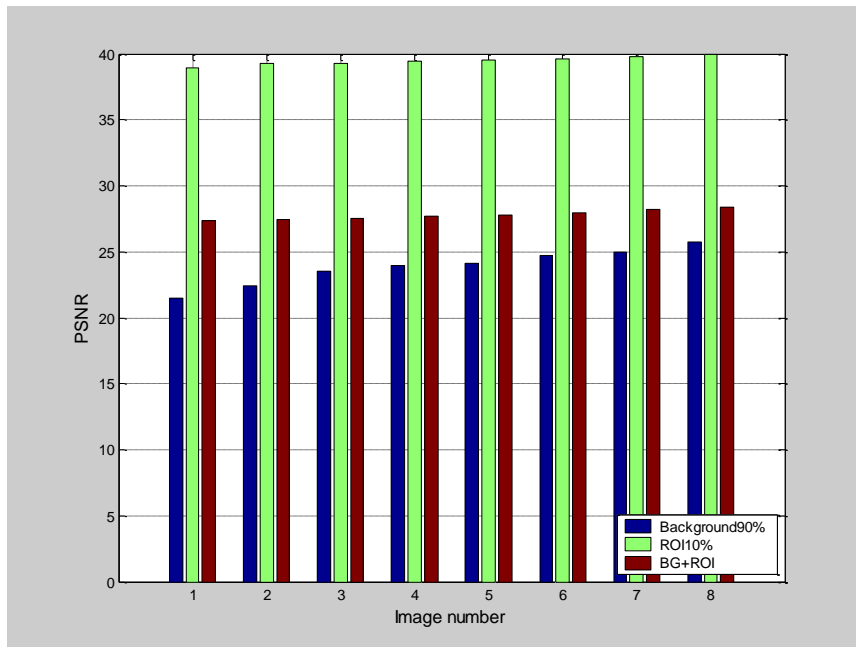


Figure 6: The PSNR of MRI Images with 10% ROI and 90% Backgrounds

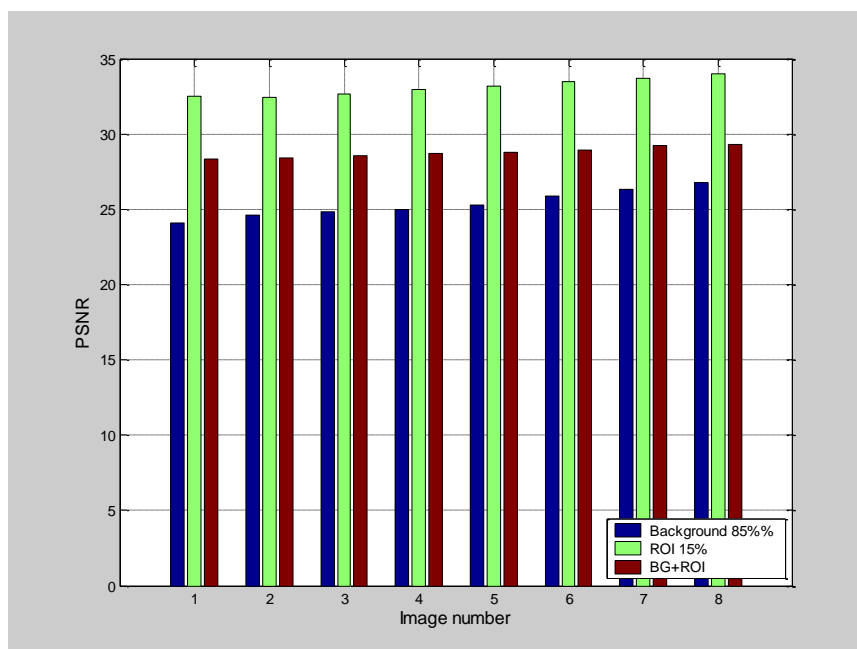


Figure 7: The PSNR of CT Images with 15% ROI and 85% Backgrounds

From these figures, if we compare the quality of the compressed image with respect to ROI size, it can be noticed that smaller ROI size can be compressed more efficiently. This is because of the correlation between neighboring pixels becomes higher in small regions than bigger ones.

The performance of the proposed technique is compared with other research results. The results comparisons are indicated in Table 2 which shows that the proposed technique performance is similar or better than other techniques.

Table 2: Performance Comparison of the Proposed ROI Technique

<i>Method</i>	<i>Technique</i>	<i>ROI size</i>	<i>CR</i>
Zhang & Wu Method [8]	DWT , JPEG2000	10% & 15%	12:1-18:1
Belc & Foo Method [9]	DWT , HC	10%	14:1 – 38:1
Chan Method [10]	DWT, Modified JPEG2000	10%	12:1 – 25:1
Christopolos Method [11]	DWT, Maxshift algorithm	8% - 25%	16:1 – 50:1
Proposed Method	DWT, GSM algorithm.	10% & 15%	16:1 – 48:1

VI. Conclusion

In this paper, ROI based lossy-lossless hybrid compression technique is presented. Different ROI's sizes are extracted in which the pixels in the ROI's have been replaced by zeros. The ROI is losslessly compressed using our proposed algorithms [6], while the rest of the image is lossy compressed with high compression ratio using discrete wavelet transform. The advantage of the proposed method comes from its simplicity and efficiency compared with existing methods.

References

- [1] S.Yu,"A CAD System for the Automatic Detection of Clustered Microcalcifications in Digital Mammogram Films", IEEE Trans., Medical Imaging, vol. 19(2), 2000, pp.115-126.
- [2] Carbal J.E, Kim.Y, "Multimedia Systems for Telemedicine and Their Communication Requirements", IEEE Communication Magazine, pp 20-27, 1996
- [3] S. D. Streams, L. Tan, and N. Magotra, "Lossless Compression of Waveform Data for Efficient Storage and Transmission", IEEE Transactions on Geosciences Remote Sensing, vol. 31, no. 3, pp. 645-654, May 1993.
- [4] D.Clunie,"Lossless Compression of grayscale medical Images-Effectiveness of Traditional and State-of-the-art Approaches", Proc.SPIE, Medical Imaging,vo.3980, San Diego, CA, pp.74-84, Feb 2004
- [5] Sayood K. "Introduction to Data Compression", Second edition, Academic Press.NY, USA.2000
- [6] Seddeq E Ghrare, Mohd. Alauddin. M. ALI, Mahamod Ismail, "An Efficient Low Complexity Lossless Coding Algorithm For Medical Images", American Journal of Applied Science, 6(8), pp, 1502-1508, 2009
- [7] Seddeq E Ghrare, , Mohd. Alauddin. M. ALI, Mahamod Ismail, Kasmiran Jumari, "Diagnostic Quality of Compressed Medical Images: Objective and Subjective Evaluation", The Second IEEE Asia International Conference on Modelling and Simulation, 12,13, Kuala Lumpur , Malaysia, pp 923-927, May 2008

- [8] N. Chang Zhang, X. Wu, " A Hybrid Approach of Wavelet Packet and Directional Decomposition for Image Compression" Proceeding of IEEE CCECE'99 pp.755-780, 1999.
- [9] Belc, D.V.; Foo, S.Y.; Roberts, R.O, "Comparisons of multi-resolution analysis methods for mammogram and fingerprint image compression", The 18th International Conference on Systems Engineering, 2005. ICSEng 2005. 16-18 Page(s):269. Aug. 2005
- [10] Chan, H.-Y., Sari-Sarraf, H., Grinstead, B. I., and Gleason, S. S., "Content-Based Compression of Mammograms with Customized Fractal Encoding and a Modified JPEG2000," *Journal of Optical Engineering*, vol. **43**, p. 2986, December 2004.
- [11] C. Christopoulos, and Carlander, M.L. "Region of interest coding in JPEG 2000". *Journal of Signal Processing & Image Communication*. 17: 105-111 , 2002
- [12] Gonzalez R, R. Woods and S. Eddins, "Digital Image Processing using MATLAB", International Edition, Prentice Hall. 2004

Orientation Angles Quantification for Commingled Fibre/Polypropylene Engineering Fabric Using Partly-Computerized Edge-Detection Image Processing Technique

Farag Abdiwi

Mechanical Eng. Department, Faculty of Technology Sciences, Sebha

الملخص:

التباين في زوايا اتجاهات النسيج الهندسي الممزوج من الياف الزجاج والبوليلوروبيلين تم قياسها باستخدام طريقة تصويرية مبنكرة تعتمد على اكتشاف الحدود. وهذه الطريقة مرتكزة على اساسيات رياضية وعددية. هذه الطريقة اثبتت بعض المزايا مقارنة الطريقة اليدوية وذلك لما اظهرته من انقاص في الوقت والجهد وزيادة في الدقة.

Abstract:

Orientation angles changeability of glass/polypropylene commingled engineering fabric has been measured using numerical edge detection method. This method based on mathematical and numerical background. Accordingly, this method presents advantage over the labor-intensive method in terms of time and efforts decreasing and accuracy increasing.

1. Introduction:

The labour-intensive image examination process of measuring orientation angles variability of engineering fabric discussed in author paper [1] is a very time overwhelming method due to the labour-intensive process of manual drawing efforts in addition imageJ [2] software efforts of measuring shear angles of every fabric unit cell. Consequently, a computerised method or partly computerised method which reduce labour-intensive efforts and time is essential. In this predisposition, Skordos and Sutcliffe [3] carried out an image processing work on woven roving engineering carbon fabric to measure the changeability in yarns direction paths. They used an image processing technique based on the basics of Fourier convert scheme. Another research in this way performed by Gan, et al. [4].

They employed a computerised technique to examine changeability in yarns direction, yarns' sizes and gaps of different types of fibre-reinforced matrix. The simple fundamentals of their method is converting the photo of engineering fabric from colour to gray, hence considering each yarn' crossover as a black concentrated point. The position and coordinates of those points were determined using restricted configuration method. The present scientific technical article concerned with determining partly-computably the statistical variables of the changeability of the orientation angles of a given engineering fabrics and textile composite materials. The purpose of these effort is for reducing labour-intensive and time as well as increasing correctness. 'PatCompImPro' computer software was implemented in Matlab for measuring the statistical variables of the changeability in yarns' orientation angles to be as s raw data for further numerical or finite element analysis of textile or fabric forming or structural performance examination of composite laminates or mechanical properties of textile or fabric composite.

2. Material and Method:

The partly-computerised name is an indication of that; the recent method consist of two steps the first step could be a labor-intensive or computerized and the second and last step is a computerized. The first step is determining the position of crossed yarns and the second step is determining the coordinates of each fabric unit cell yarns crossovers. The labor-intensive in the first step is a hand drawing grid tracking yarns with desired grid's degree or painting a spot on yarns' crossover on fabric image imported to Painter software [5]. However, this step can be changed to be a computerized by ordering from fabric suppliers a particular purpose fabric with different warp and wefts colors i.e. the warps are dark and the wefts are bright or verse versa. On the other hand, the second step is a computerized step in all cases where a coordinates of each yarns' crossover were determined using one of number of edge detection techniques implemented in Matlab.

The weave structural configuration of engineering fabric ease the process of detecting yarns' crossover as different color regions using edge detecting techniques [6-8].

3. Theory and Numerical Analysis

Images can be in gray or colour scale. The substantial constitutive of any gray or colour image is pixel. Every image consists of limited number of pixels depends on image's scale and quality. Pixels are saved numerically as numbers for example (0-255) for gray scale image and also for colour images but (0-255) for green, (0-255) red and (0-255) blue.

Defining perimeters in images based on a method takes in account the first and second derivative. Taken pixels first derivative crossover an image is the way of determining perimeters. Each image has intensity function I, perimeters detected by taken the first derivative of the intensity function I (see equation 1 and 2) [11].

$$\nabla I = \nabla f(x, y) \quad (1)$$

$$\nabla I = \begin{bmatrix} \frac{\partial I}{\partial x} \\ \frac{\partial I}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (2)$$

$\frac{\partial I}{\partial x}$ and $\frac{\partial I}{\partial y}$ are the partial deferential equations of the intensity function in the directions of x and y axes respectively. The absolute value of the intensity function gradient is as illustrated in the following equation 3.

$$|\nabla I| = |\nabla f(x, y)| = \sqrt{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} i_x\right)^2 + \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} i_y\right)^2} \quad (3)$$

The straightforward edge detection method among several methods is the operation developed by Robert in 2002 [12] which adopted an edge detection technique based on local intensity function gradient. A matrix of four components (kernel) defining the brightness and darkness of every pixel and consequences of pixel state on neighbour pixels produce a reasonable edge detection results [13,14].

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

Another image detection method was developed for grey scale by Prewitt [15-17]. Prewitt replaced the 2x2 convolution kernels with 3x3 convolution kernels.

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

For higher gray scale edge detecting Sobel developed another edge detection method. The advantage of this method it can detect edges that existed in both direction (horizontal and vertical direction) [15-17].

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \begin{bmatrix} -1 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (9)$$

4. Method:

The methodology of characterising orientation angles changeability inherent in engineering fabric or textile composite using the partly-programmed image handing out technique divided into steps. The first step could be carried out physically by hand using marker pen by drawing grid or points on given engineering fabric (see Figure 1) or ordering a fabric with different warp and weft colour as explained previously in the introduction of this paper

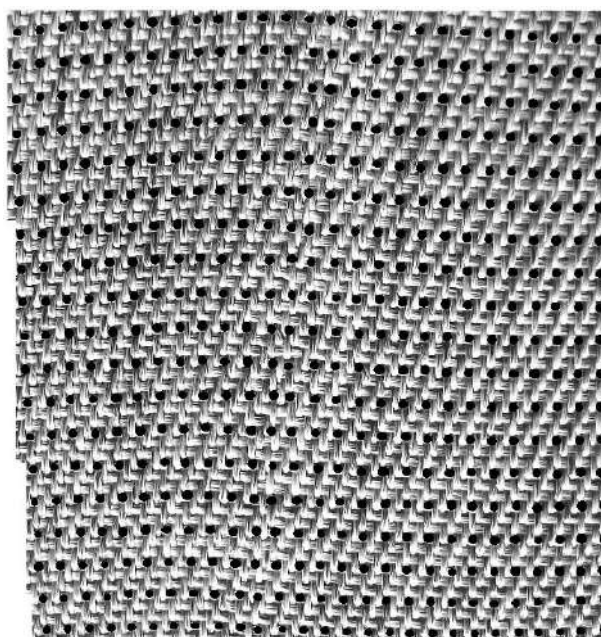


Figure 1: Painting spots on the crossover of warps and wefts with desired grid degree.

Once the drawing grid or points is performed on the given fabric, a colour photo of the given fabric is taken and imputed to Matlab with tif image format. Gray and colour images converted to matrices consisted of numbers. Gray image consists of one matrix (0-225) whereas colour image consists of three matrices (0-225) for three colours green, red and blue. After imputing the colour image to Matlab, converting the colour image to gray image by using *rgb2gray* subroutine already stored in Matlab Library. Although the image converted to gray image, but there are still some unclear features and unwanted edges which need to be cleared

to obtain just a black spots on a white background. This has been done by increasing the brightness to a desired level by changing the gray scale of intensity matrix I with suitable factor (see Figure 2). Figure 2 shows black spots after increasing the brightness to a desired level.

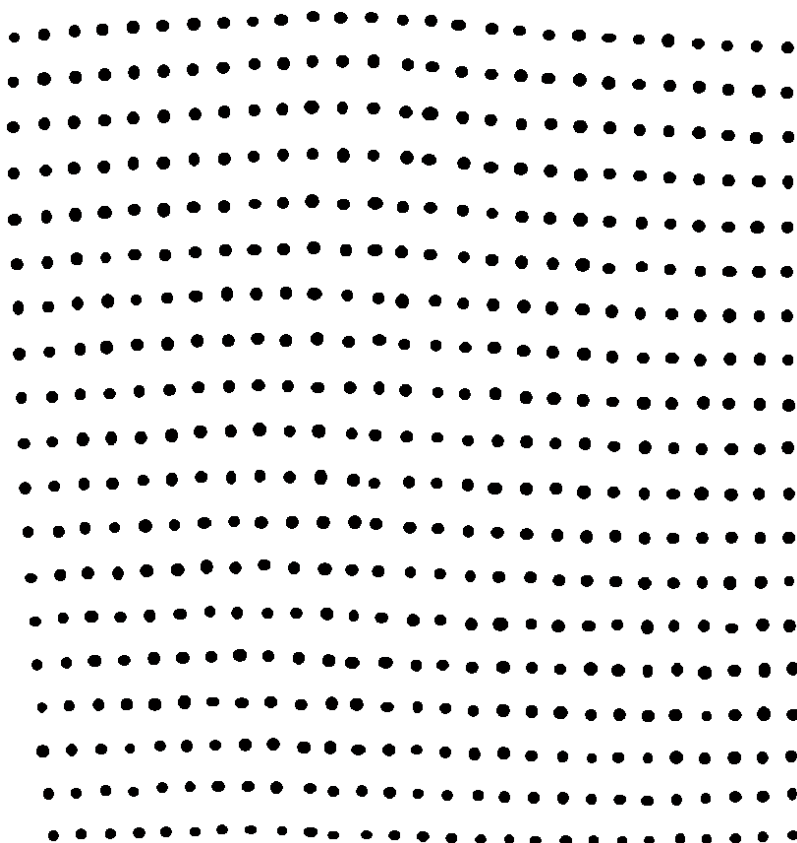


Figure 2: Black spots as a result of increasing the brightness of the image.

Detection black spots were carried out using Roberts edge detection method implemented as Matlab subroutine in Matlab library. This method introduced first time by Bovik [18] in his research paper. Detecting edges using this method has been carried out by applying the kernels (4) and (5) (see equations 4,5). Edges in the given image are detected after applying equations (4) and (5) as a number of coordinates in each single spot. Considering an edge detection process to be successfully defined once the characteristic features of the image edges are

obvious and apparent with brilliant visualization as well as clear background with almost no image noise [18].

The black spots appear as circles or rounded 2D shapes. The perimeter around each circle are small connected points (see Figure 3). The coordinates of each small point on the perimeters are determined using a Matlab subroutine implemented already in Matlab library (bwboundaries).

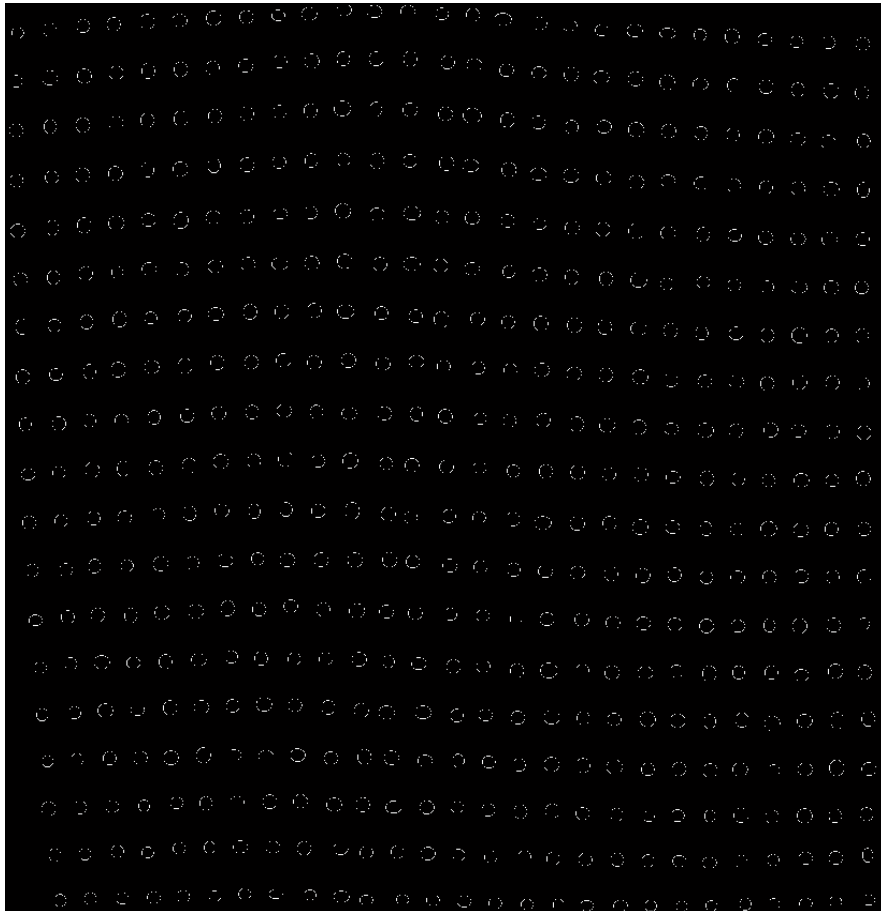


Figure 3: Detected edges of the black spots as small connected points and determining coordinates of those small points

In order to generate one node in each detected edges of the black spots, averaging the coordinates of the small connected points on each individual perimeter was carried out. To this extend, node matrix contains x,y and z

coordinates has been created and stored. Generating quadrilateral finite elements were carried out using a simple polar searching technique implemented in 'PatCompImPro' (see Figure 4). For further use in numerical orientation angles e.g. Varifab [1] statistical information as the mean and standard deviation of the given image is calculated and stored. The flow chart of the programming stages of 'PatCompImPro' are illustrated in Figure 5.

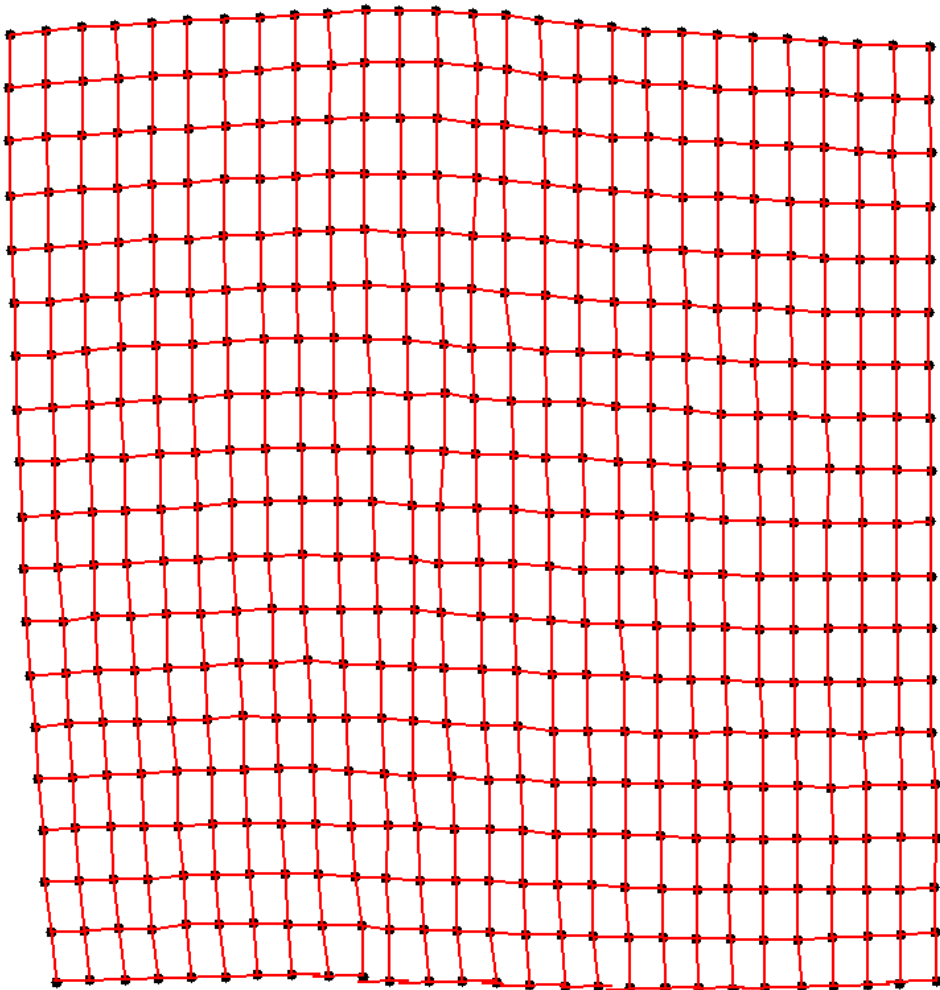


Figure 4: The connectivity of the quadrilateral finite element generated from the nodes obtained from edge detection method

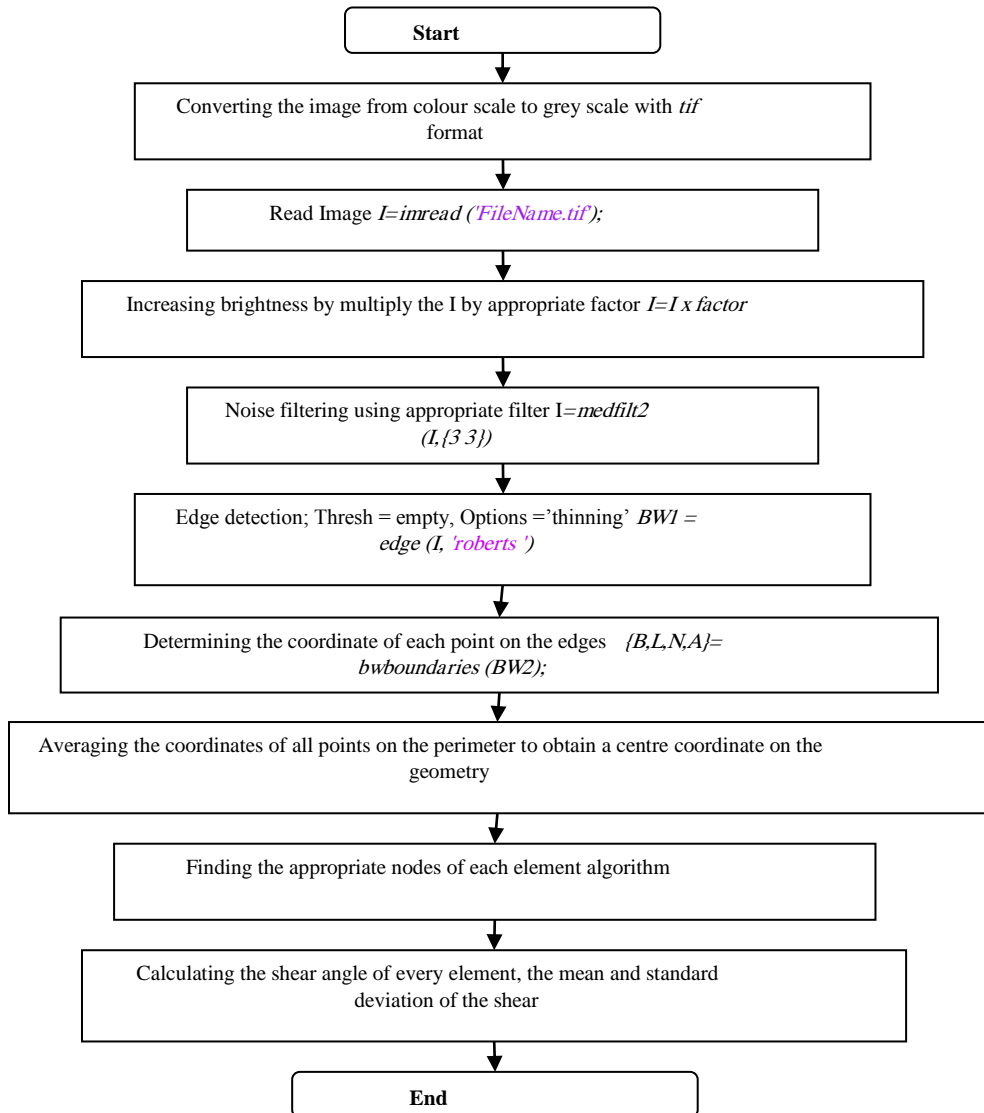


Figure 5: The programming stages of 'PatCompImPro' edge detection code

5. Results and Discussion:

In the way of 'PatCompImPro' code validation, numerical and labour-intensive work on square 30x30 cm of glass/polypropylene commingled twill weave engineering fabric to measure the inherent orientation angles variability has been carried out. The statistical variable as mean and standard deviation of the inherent orientation angles of the fabric sheet were produced once by the numerical method using 'PatCompImPro' code and the other once using hand drawing grid or black spots on yarns crossover and then measuring the shear angles by imageJ [2] software. A comparison between the two mentioned methods was taken place as illustrated in the histogram in Figure 6. Without any little doubt, numerical method of determining the statistical variables of the orientation angles of the commingled fabric using 'PatCompImPro' introduced number of advantages on the counterpart method such as reducing time, reducing efforts and increasing accuracy. The huge differences between the two method as can be easily noticed in the two curves (Figure 6) shows how much differences between the two method where the labor-intensive lacks of accuracy since it is tedious and need focusing on the screen which can be stressful and depends on human skills and sight.

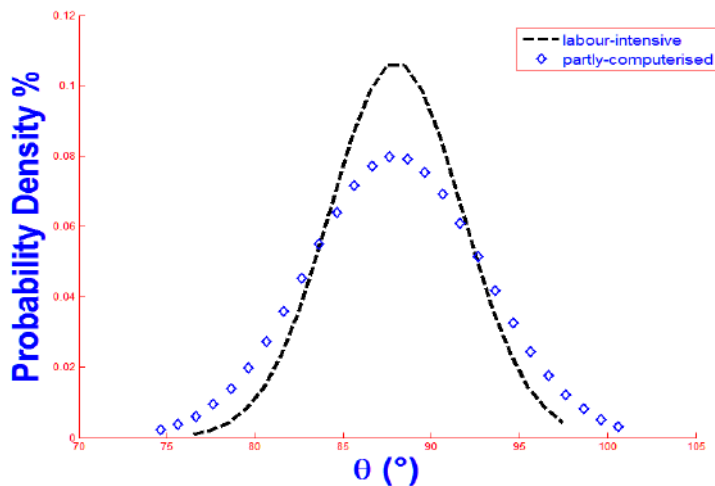


Figure 6: Comparison between the measurement of orientation angles of commingled fabric using labour-intensive and partly-computerised methods

6. Conclusions:

New inventive method of measuring the statistical variable for orientation angles of commingled fabric has been developed using edge detection numerical foundations. This method can be applied to any type of engineering fabric such as plain weave, twill weave and satin weave or commingled fabric and textile unidirectional composite. In addition, the results shows the benefits of using the numerical method where a huge differences takes place between the numerical and labour-intensive method. Moreover, numerical method decrease the processing time and efforts.

References:

- [1] Abdiwi, F., Harrison, P. , Koyama, I., Yu, W.R., Long, A.C., Corriea, N., and Guo, Z. (2012) Characterising and modelling variability of tow orientation in engineering fabrics and textile composites. *Composites Science and Technology* , Volume 72, Issue 9, 1034–1041
- [2] R. WS., "ImageJ, U. S. National Institutes of Health," ed. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA: Rasband WS. , 1997-2005.
- [3] A. A. Skordos and M. P. F. Sutcliffe, "Stochastic simulation of woven composites forming," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 283-296, 2008.
- [4] J. Gan, S. Bickerton, and M. Battley, "Quantifying Variability within Glass Fiber Reinforcements using an Automated Optical Method," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012.
- [5] M. P. M. P. software), "MS Paint (Microsoft Paint software)," Windows xp ed, 2003.
- [6] R. Schmitt, A. Orth, and C. Niggemann, "A method for edge detection of textile preforms using a light-section sensor for the automated manufacturing of fibereinforced plastics."
- [7] R. Schmitt, T. Pfeifer, C. Mersmann, and A. Orth, "A method for the automated positioning and alignment of fibre-reinforced plastic structures based on machine vision," *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, vol. 57, pp. 501-504, 2008.

- [8] K. Searles, J. McCarthy, and M. Kumosa, "An image analysis technique for evaluating internal damage in graphite-fabric/polyimide composites," *Composites Science and Technology*, vol. 58, pp. 1607-1619, 1998.
- [9] T. Acharya and A. K. Ray, *Image processing: principles and applications*: Wiley Inter-science, 2005.
- [10] J. Canny, "A computational approach to edge detection," *Pattern Analysis and Machine Intelligence*, *IEEE Transactions on*, pp. 679-698, 1986.
- [11] O. Rozant, P. E. Bourban, and J. A. E. Månson, "Drapability of dry textile fabrics for stampable thermoplastic preforms," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, pp. 1167-1177, 2000.
- [12] R. Kaur, M. Verma, and H. K. Kalpna, "Classification of various edge detectors," *Department of Computer Science, RIEIT*.
- [13] J. Cao, R. Akkerman, P. Boisse, J. Chen, H. Cheng, E. De Graaf, J. Gorczyca, P. Harrison, G. Hivet, and J. Launay, "Characterization of mechanical behavior of woven fabrics: Experimental methods and benchmark results," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, pp. 1037-1053, 2008.
- [14] P. Harrison, M. Clifford, and A. Long, "Shear characterisation of woven textile composites," in *10th European Conference on Composite Materials*, 2002, pp. 3-7.
- [15] J. S. Lim, "Two-dimensional signal and image processing," *Englewood Cliffs, NJ, Prentice Hall*, 1990, 710 p., vol. 1, 1990.
- [16] J. R. Parker, *Algorithms for image processing and computer vision*: Wiley Publishing, 2010.
- [17] R. Gonzales and R. Woods, "Digital Image Processing. 2002," *New Jersey: Prentice Hall*, vol. 6, p. 681.
- [18] A. Beaumont, "Development of a mesh generator for finite element simulations," *BEng, Department of Mechanical Engineering University of Glasgow, Glasgow, UK*, 2006.

Influence of water on the structure of anion deficient perovskite $BaSr_2TaO_{5.5}$

Labib. A. Awin^{1*}, Brendan.J. Kennedy² and Abduladhim Ali Alarabi³

¹Chemistry Department, Faculty of Science, Tripoli University, Libya

²School of Chemistry, The University of Sydney, Sydney, NSW 2006 Australia

³Material science Department, Higher Institute of Sciences and Technology, Gharyan. Libya.

L.Awin@uot.edu.ly.

المخلص

في هذا العمل تم اختبار طريقة جديدة لاصطناع فراغات أكسجينية في تركيب البيروفسكايت. الطرق المدروسة كانت علي أساس تفاعلات الحالة الصلبة ولكن باستخدام اوساط طينية مختلفة محددة من الاسيتون والماء. الغرض من هذا الاوساط هو تحسين من تجانس المخاليط ، وأيضاً لخلق وسط جاف ورطب للتفاعل الأولي. الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو فحص تأثير الوسط الطيني المائي علي الخصائص التركيبية للبيروفسكايت $BaSr_2TaO_{5.5}$. هذا وتم تشخيص الأكسيد بواسطة: المجهر الإلكتروني، جهاز التحليل الوزني الحراري، جهاز حيود الأشعة السينية وحيود النيوترونات.

المركب المحضر له تركيب بلوري من نوع المكعب ممرکز الأوجه مع مجموعة فراغية $Fm\bar{3}m$. كلا طريقتي التحضير انتجتا مساحيق أحادية الطور لكنها تختلف في اللون، حجم الحبيبات، والصلابة. حجم وحدة الخلية لبلورة الاكسيد المتحصل عليه من خلط المتفاعلات مع الماء كانت اكبر من تلك المتحصل عليها بواسطة خلط الخليط مع الاسيتون. نتائج منحنيات الحيود النيوتروني اوضحت أن الكاتيونات وأيونات الأكسجين كانت غير منتظمة في التركيب. التمدد الحراري غير العادي لوحدة الخلية كان بسبب وجود الماء وخلل الانيون داخل التركيب.

Abstract

In the present work, a new method for creating oxygen vacancies in the perovskites structure was investigated. The methods studied were based on solid-state reactions but used different slurry medium, namely acetone and water. The purpose of the solvents is to enhance the homogeneity of the mixtures, and to create dry and wet media for the initial reaction. The main aim of the study is to investigate the impact of an aqueous slurry medium on the structural characteristics of the $BaSr_2TaO_{5.5}$ perovskite. The oxide was characterized by scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and X-ray and neutron diffraction. The compound was prepared and has a face centered cubic structure with space group $Fm\bar{3}m$. The two synthetic methods produce monophasic powders and these differ in color, particle size, and hardness. The cell edges of the oxides obtained by mixing the reactants with water are larger than these obtained when the mixing was conducted with acetone. The neutron diffraction profiles

demonstrate that A cation and oxygen ions are disordered in the structure. The unusual thermal expansion of the unit cell is due to the presences of water and anion deficiency into the oxides structures.

Key words: perovskite structure, Influence of water.

Introduction

The structure of the ordered defect *double* perovskites of the type $A_2B^*BO_{5.5}$ where A and $B^* = Ca^{2+}$, Sr^{2+} or Ba^{2+} and $B = Ta^{5+}$ are of current interest, since the mechanism of water interaction and the proton diffusion in the structure are critical in determining the electrical properties of such systems ^[1,2]. The title double perovskites exhibit ionic conductivity ^[3] and can absorb significant amounts of water to become proton conductors ^[4,5]. Unlike stoichiometric ABO_3 perovskites, in which all the B -type cations are six coordinate, the effective coordination number of the cations in anion-deficient $A_2B^*BO_{5.5}$ perovskites is reduced from six, so that locally some B -type cations will be five, or even four, coordinate ^[6]. Water can be incorporated into the lattice by occupying either the vacancies or nearby interstitial sites. The site which the incorporated water occupies will be dependent on the differences in the coordination tendencies of the B^* and B cations ^[6].

The typical crystal chemical effects observed in the $A_2B^*BO_{5.5}$ oxides include B -cation ordering ^[7] and/or structural distortions approximated by rotation of the nearly rigid BO_6 octahedra ^[8]; both effects are known to substantially influence the properties of these oxides ^[7,9]. A common approach to tune the structure of perovskites is substitution of the cation at the octahedral site forming oxides of the type, $AB_{1-x}B^*_xO_3$. In situations where $x \sim 0.5$ and when the size and/or charge of these two cations are sufficiently different the materials exhibit a 1:1 ordering of the two B -site cations, with alternating layers of the BO_6 and B^*O_6 octahedra along the [111] axis of the cubic cell, leading to a doubling of the unit cell lattice parameter ^[10,11]. The A site cations occupy every void that exist between 4 BO_6 and 4 B^*O_6 octahedra resulting in a three-dimensional arrangement that has the same topology as that of the anions and cations in the rock-salt structure ^[11,12]. In the non-stoichiometric $A_2B^*BO_{5.5}$ oxides, B -site ordering has been reported where the two nominally octahedrally coordinated cations display a rock salt like ordering ^[13,14,15].

Recently, the average and local crystal structures of the perovskites $Sr_2MSbO_{5.5}$ ($M = Ca^{2+}$, Sr^{2+} and Ba^{2+}) have been reported ^[15,16]. These adopt a faced centered cubic double perovskite structure with space group $Fm\bar{3}m$ and exhibit 1:1 cation ordering. An unusual feature of these oxides is the presence of a displacive

disorder of both the *A* site cations and oxygen anions ^[15]. In addition these oxides display anomalous thermal expansion of the lattice parameters as a consequence of local clustering of the vacancies and/or the anions with absorbed water molecules ^[15]. Studies of the local structure using pair distribution function (PDF) analysis of the neutron diffraction data showed that the SbO_x polyhedra adopt distorted trigonal bipyramids as a consequence of movement of oxygen into interstitial positions. This increases the coordination number of the *B* site cation from 5 or 6, to 6 or 7, and decrease the *A* site coordination number from 12 to 11. It is postulated that the movement of the oxygen into the interstitial sites is coupled with large displacements of the *A* and *B* site cations and, for $M = \text{Sr}^{2+}$, 45° rotations of the SbO_x polyhedra ^[16]. The two previous neutron diffraction studies provided no evidence for long range ordering of the oxygen vacancies in the structure but clearly a considerable amount of short range ordering does exist.

Experimental Work

The preparation of samples involved different stoichiometric compositions of Ta_2O_5 (Aldrich, 99.99 %) and SrCO_3 or BaCO_3 (Aithaca, 99.98 - 99.99 %). The mixtures were initially ground, as either an acetone or aqueous slurry, and preheated at 850°C for 12 h, and then reground and heated at 1100°C for 48 h. The crystallography of the samples was monitored by X-ray powder diffraction. Variable temperature powder X-ray diffraction data were collected on a PANalytical X'Pert X-ray diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation and a PIXcel solid-state detector.

Room temperature synchrotron X-ray powder diffraction data were collected over the angular range $5 < 2\theta < 85^\circ$, using X-rays of wavelength 0.82518 \AA on the powder diffractometer at the Australian Synchrotron ^[17]. For these measurements each sample was housed in a 0.3 mm diameter capillary. The structures were refined using the program RIETICA ^[18]. The peak shapes were modelled using a pseudo Voigt function. Neutron powder diffraction data were measured at 293 K using the high resolution powder diffractometer, Echidna ^[19], at the OPAL facility (Australian Nuclear Science and Technology Organization) at a wavelength of 1.6220 \AA .

Thermal gravimetric analysis was conducted using a TGA 2950. The data were recorded under atmosphere of pure N_2 in order to examine weight loss under inert condition. Samples were analyzed up to a maximum temperature of 800°C using a heating rate of 10°C per minute and purge rate of between 40 and 60 mL/min. The microstructure of the powder samples was examined by scanning electron microscopy using a Intellection Quemscan.

Results and discussions:

Visually, it was observed that the colour of the powdered compound obtained using either acetone or water during the mixing is slightly different. The powder of $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ is dark yellow when prepared using acetone whereas it is light yellow if water is used in the initial mixing. The hardness of the powders was found to be dissimilar; generally samples are much smoother after mixing with water. SEM analysis also revealed that the particle sizes were not equal. These surprising observations indicate that the presence of water in the initial stage of the reaction leads to larger crystallites and this is probably the basis for the differences in appearance and texture. Figure 1 demonstrates, as an example, SEM images for $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$. The grains are monophasic and apparently free of impurities, as confirmed by EDX analysis. The quantitative element analysis indicated that a chemical composition is consistent with the expected stoichiometry.

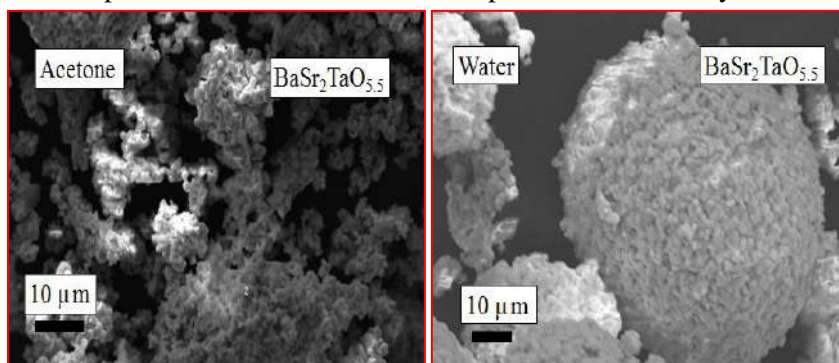


Figure 1: Scanning Electron Micrograph images for $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ obtained using either acetone or water during the mixing.

Crystal Structure

The synchrotron X-ray powder diffraction patterns of the oxide exhibited strong (111) reflections indicative of 1:1 ordering of the *B*-site cations. No splitting or asymmetry of the cubic reflections was detected in the diffraction patterns indicating the structure was cubic, and the appropriate space group was $Fm\bar{3}m$. The materials can be formulated as $(\text{BaSr})\text{SrTaO}_{5.5}$ in order to emphasize the ordering at the *B* site between the Sr and, Ta) cation. In the double perovskite structure, it is anticipated that the two smallest cations will order in the octahedral sites, this ordering being a consequence of the differences in the size and/or charge between the two cations ^[27]. The largest cation will then occupy the 12-coordinate

(cub octahedral) site. The corresponding ionic radii of Ba^{2+} (12 coordinate ionic radius, 1.61 Å and 6 coordinate ionic radius, 1.35 Å) [25], Sr^{2+} (1.44 and 1.18 Å), Ta^{5+} (0.64 Å) [25] cations suggest that the (Ta^{5+}) and one Sr^{2+} cation will occupy the 6-coordinate sites whereas the Ba^{2+} or a mixture of Sr^{2+} and Ba^{2+} will occupy the cub octahedral sites.

The Rietveld refinements, using synchrotron X-ray powder diffraction data, confirmed the ordering of the two *B*- site cations and established the distribution of these. Refinement of the structure of $BaSr_2TaO_{5.5}$ (acetone), assuming Sr only occupies the octahedral sites gave $R_p = 3.21\%$ and $R_{wp} = 4.77\%$. The fractional positions were $A(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $B^*(0, 0, 0)$, $B(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ and $O(x, 0, 0)$ with $x \sim 0.25$. Refinements where the Sr and Ta were allowed to disorder over the two appropriate sites (anti-site disorder) did not significantly alter the quality of the fits $R_p = 3.15\%$ and $R_{wp} = 4.63\%$ and indicated less than 3% of the Ba was mixed in the octahedral site. Figure 2 illustrates the Rietveld refinement profiles for the ordered model of $BaSr_2TaO_{5.5}$. The pattern contains a number of weak and somewhat broadened reflections that are more pronounced at low angles originating from traces of a second perovskite phase. Consequently, a two-phase model was utilized where the major phase was in $Fm\bar{3}m$ and the minor phase in $Pm\bar{3}m$ where the cations were disordered over the two sites appropriate to the stoichiometry. The oxides obtained using water during the mixing were found to have similar atom distributions to those made by using acetone suggesting that, as expected, the reaction media had a little impact on ordering. Table 6.1 presents the results of the structure refinement of the $BaSr_2TaO_{5.5}$.

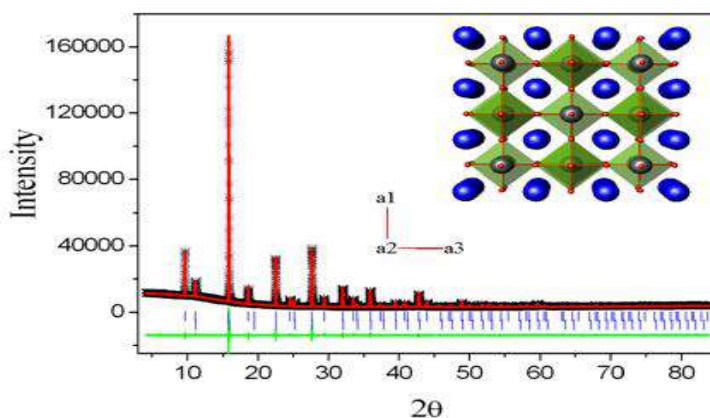


Figure 2: Synchrotron X-ray diffraction profiles for $BaSr_2TaO_{5.5}$ (acetone). The data are represented by the crosses and the solid lines are the calculated

and difference profiles. The positions of the space group allowed reflections are shown by the vertical markers immediately below the observed profile. Upper marks are from the major phase and lower marks for the minor $Pm\bar{3}m$ phase. A representation of the ordered $BaSr_2TaO_{5.5}$ structure is also included.

Table 1: Structural parameters for $BaSr_2TaO_{5.5}$ as obtained from the Rietveld refinement against powder synchrotron diffraction data.

Atom	site	x	y	z	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	Occupancy	
<i>Major Phase</i>		$Fm\bar{3}m$ $a = 8.4539(6) \text{\AA}$				$Z = 8$	
Ba/ Sr	8(c)	0.25	0.25	0.25	3.97(3)	0.5/0.5	
Sr	4(a)	0	0	0	4.90(5)	1	
Ta	4(b)	0.5	0.5	0.5	0.30(1)	1	
O	24(e)	0.2741(5)	0	0	5.74(2)	0.92(2)	
<i>Manor Phase</i>		$Pm\bar{3}m$ $a = 4.2154(1) \text{\AA}$				$Z = 1$	
Ba	1(b)	0.5	0.5	0.5	0.33(16)	1	
Ta	1(a)	0	0	0	0.10(11)	1	
O	3(b)	0.5	0	0	7.53(15)	0.71(3)	
R- factor		$R_p = 3.15 \%$, $R_{wp} = 4.63 \%$, $\chi^2 = 8.93$.					

Table 2 provides the values of lattice parameters, unit cell volumes and x coordinate of the oxygen for the different compositions. The cell volumes are slightly higher where water was employed in the reaction than in the acetone treated samples. This result corresponds to the effect of water on the oxides texture where the grain sizes and the cell volumes increase by adding water to the initial

reaction. It is thought that in these samples the absorbed water interacted with the framework oxygen resulting in small displacements of the atoms.

Table 2: Lattice parameters (a), unit cell volumes (V) and x coordinate of the oxygen for different compositions of $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ as obtained from the Rietveld refinement against powder synchrotron diffraction data.

Formula	a (Å)	V (Å ³)	x
$\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ (acetone)	8.4539(6)	604.186(1)	0.2729(6)
$\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ (water)	8.4803(4)	609.955(6)	0.2708(5)

Since the refinement using the XRD data did not locate the light oxygen atoms with certainty, neutron diffraction was employed to better describe the position of oxygen atoms and to aid in the refinement of any non-stoichiometry. Neutron diffraction data were collected for the $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ (water). Compared to other oxides studied this oxide, displayed a significant difference in the cell volume between the two synthetic methods. A striking feature of the neutron diffraction profiles for $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ is the presence of diffuse intensity in the form of a modulated background (Figure 3). Since there is only one anion site in the ideal structure it is not possible to have an ordered arrangement of the anion vacancies. The diffuse structure was not apparent in the X-rays profiles suggesting that the modulated background is associated with disorder of the lighter atoms. The disordered phase evident in the synchrotron profiles of $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ was not observed in the corresponding neutron profile, presumably as a result of the lower peak with resolution of the neutron profiles.

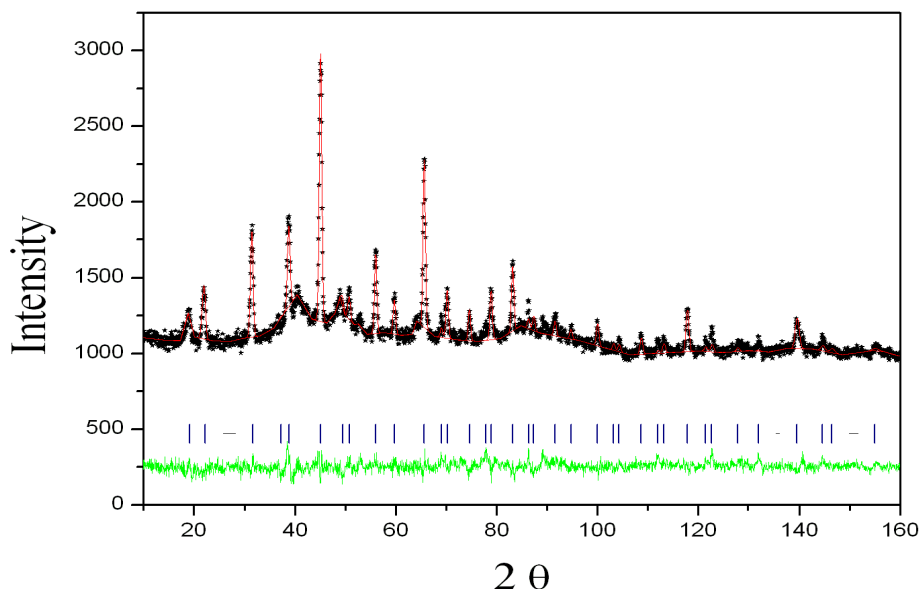


Figure 3: Neutron diffraction profiles for $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ (water). The data are represented by the crosses and the solid lines are the calculated and difference profiles. The positions of the space group allowed reflections are shown by the vertical markers immediately below the observed profile.

Accordingly, the refinements of the structure of $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ against the neutron diffraction data were performed using the same model suggested by Zhou *et al.* [15] where the Ba(1), Sr (1) and oxygen were disordered at the cuboctahedral and anion sites respectively. As found by Zhou *et al.*, the refinements showed evidence for A cation and anion displacive disorder in the two oxides structures.

Table 3: Results of the structural refinements for $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ (water) using neutron powder diffraction data.

	Atom	x	y	Z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$	Occ
BaSr ₂ TaO _{5.5}	Ba/Sr(1)	0.2736(8)	0.2736(8)	0.2736(8)	3.20(29)	1
	Sr(2)	0	0.033(2)	-0.033(2)	1.76(74)	0.77(1)
	Ta	0.5	0.5	0.5	1.97(08)	1
	O(1)	0.2708(5)	0	0	3.90(10)	0.67(1)

	O(2)	0	0.169(1)	0.169(1)	3.88(54)	0.09(1)
	R- factors	$R_p = 3.41 \%$, $R_{wp} = 4.46 \%$, $\chi^2 = 1.45$				

As summarised in table 3, a $\langle 01\bar{1} \rangle$ displacement of the $4a$ cation at $(0, 0, 0)$ onto a $48i$ site at $(0, y, -y)$ with $y \sim 0$ was evident and such displacement gave an optimal fit to the neutron data. The occupancy of the $48i$ site was refined and gave the required stoichiometry. Examination of the Fourier maps generated by Rietica revealed the presence of nuclear density near $0 \frac{1}{6} \frac{1}{6}$, corresponding to a $48h$ site in $Fm\bar{3}m$. The Fourier transform is a useful probe in the crystallography since the difference map can be used to locate missing atoms in a crystal structure ^[33]. The Fourier difference maps provided evidence for the presence of the protons (water) in the structure as suggested by TGA analysis. The measured neutron and synchrotron X-ray diffraction profiles show no evidence for superlattice peaks associated with tilts.

Thermal analysis

Thermal analysis measurements (TGA and VT-XRD) demonstrate a weight loss and an unusual thermal expansion upon heating for the oxides prepared using water during the mixing. Figure 4 shows the thermal decomposition curve of $BaSr_2TaO_{5.5}.nH_2O$ in the temperature range $30-600$ °C and under a nitrogen atmosphere. These measurements were performed immediately after sample preparation. The initial weight loss for both samples at temperatures of ≤ 100 °C is believed to be due to the loss of chemisorbed water. That this occurs below 100 °C reflects the use of a dry N_2 atmosphere in the measurements. The observed weight loss near 550 °C is indicative of the removal of the water molecules that occupied the nominally vacant anion sites. At higher temperature, the sample weight is essentially constant demonstrating that all the water is lost from the lattice by ~ 600 °C.

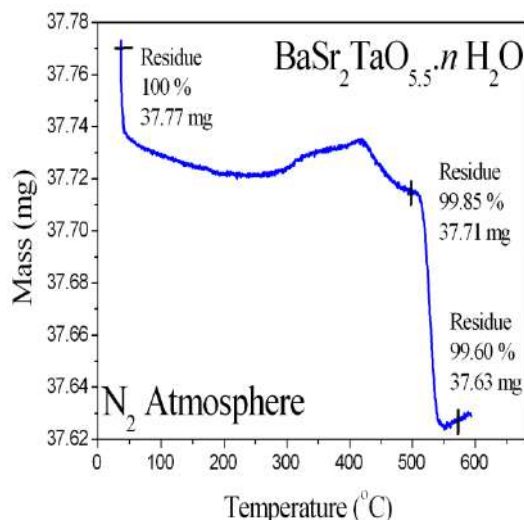


Figure 4: Thermogravimetric curves for $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}.n\text{H}_2\text{O}$ under a nitrogen atmosphere.

From the TGA measurements, n in $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}.n\text{H}_2\text{O}$ were found to be 0.10 moles per formula unit respectively. The inclusion of water in the oxides suggests the possibility of proton conduction, which might be lost at high temperatures as consequence of the loss of water.

Variable temperatures XRD (VT-XRD) data reveals a possible mechanism of the water interaction with the material. As shown in figure 5, initial heating results in normal thermal expansion of the unit cell volumes of $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}.n\text{H}_2\text{O}$ in which both the $A\text{-O}$ and $B\text{-O}$ distances increase. Between 250 and 350 °C, the cell volumes decreases as a result of water loss. Above 350 °C, the heating, again, results in normal thermal expansion suggesting total removal of the lattice water. The importance of water is reflected in linear thermal contraction upon cooling. A similar observation has been reported for the $\text{Sr}_2\text{MSbO}_{5.5}$ ($M = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} and Ba^{2+}) system [15]. In this earlier work it was stated that a combination of local clustering of the anions and vacancies together with water–water and water–host hydrogen bonds plays a role in defining the volume of the encapsulated water clusters and that changes in the local structure upon heating result in the anomalous thermal expansion observed in variable temperature diffraction measurements [15]. In that work, the temperature at which the cell size begins to decrease upon heating was

found to be dependent on the size of the cation and increases in the order $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ [15]. The movement of the oxygen into the interstitial sites is thought to be also important since this is coupled with large displacements of the *A*- and *B*-site cations and gives a broad distribution in bond lengths [16].

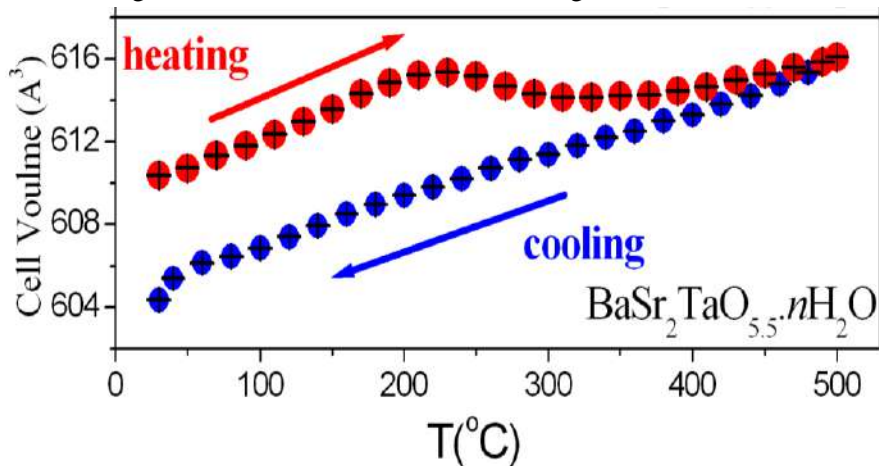


Figure 5: Temperature dependence of the cell volume for $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. The red circles are the results obtained during the heating cycle and the blue circles those during cooling. The sample vacuum was 1×10^{-3} Torr during the measurements.

Conclusion:

The impact of changing the conditions used to prepare $\text{BaSr}(\text{SrTa})\text{O}_{5.5}$ was investigated. The oxide was prepared using acetone and aqueous solvents as media of the reactions. The two synthetic methods produce monophasic powders that differ in color, particle size, and hardness. It is found that mixing water with reactants influences the morphology and the texture of the oxides resulting in yellowish color, larger grain size and rougher surfaces. The oxide form a cation ordered double perovskite structure and have a $Fm\bar{3}m$ cubic lattice arrangement. There is no evidence for cation mixing between the *A* and *B* sites. The compound obtained by reaction with water has larger cell volumes than those obtained by reaction with acetone. This suggests a role of hydrogen bondings of water with the oxygen lattice. The neutron diffraction profiles for $\text{BaSr}_2\text{TaO}_{5.5}$ (water) showed the presence of diffuse structure as a consequence of disorder of oxygen atoms. The structural refinements provide evidences for anion deficiency and a displacive disorder of *A* cations into the structures. The oxides demonstrate a weight loss

upon heating due to the presence of water within the structures. The observation of unusual thermal expansion of the unit cells is explained by the presence of water and vacancies in the structure. It is believed that the movement of the oxygen into the interstitial sites results in large displacements of the *A*- and *B*-site cations and broad bond length distribution. There is the possibility of proton conduction which would be reduced at elevated temperatures as consequence of the loss of water.

References

- [1] K.W. Browall, O. Muller, R.H. Doremus, *Materials Research Bulletin*, 11 (1976) 1475-1481.
- [2] N.L. Ross, R.J. Angel, L.W. Finger, R.M. Hazen, C.T. Prewitt, *Journal of American Chemical Society*, 351 (1987) 164-172.
- [3] J. Lecomte, J.P. Loup, M. Hervieu, B. Raveau, *Physica Status Solidi*, 65 (1981) 743-752.
- [4] A.S. Nowick, Y. Du, *Solid State Ionics*, 77 (1995) 137-146.
- [5] R. Glöckner, A. Neiman, Y. Larring, T. Norby, *Solid State Ionics*, 125 (1999) 369-376.
- [6] I. Animitsa, A. Neiman, A. Sharafutdinov, S. Nochrin, *Solid State Ionics*, 136–137 (2000) 265-271.
- [7] I. Levin, J.Y. Chan, R.G. Geyer, J.E. Maslar, T.A. Vanderah, *Journal of Solid State Chemistry*, 156 (2001) 122-134.
- [8] I. Levin, L.A. Bendersky, J.P. Cline, R.S. Roth, T.A. Vanderah, *Journal of Solid State Chemistry*, 150 (2000) 43-61.
- [9] E.L. Colla, I.M. Reaney, N. Setter, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 3414-3425.
- [10] C.J. Howard, B.J. Kennedy, P.M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B*, 59 (2003) 463-471.

- [11] Q. Zhou, B.J. Kennedy, M. Avdeev, *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 1741-1746.
- [12] G. King, P.M. Woodward, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 5785-5796.
- [13] T. Norby, *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2001) 11-18.
- [14] I. Animitsa, T. Norby, S. Marion, R. Glöckner, A. Neiman, *Solid State Ionics*, 145 (2001) 357-364.
- [15] Q. Zhou, B.J. Kennedy, M. Avdeev, *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 2559-2565.
- [16] G. King, K.J. Thomas, A. Llobet, *Inorganic Chemistry*, 51 (2012) 13060-13068.
- [17] K.S. Wallwork, B.J. Kennedy, D.A. Wang, *AIP Conference Proceedings*, 879 (2007) 879-882.
- [18] B.A. Hunter, C.J. Howard, RIETICA. A Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, (1998)
- [19] K. Liss, B. Hunter, M. Hagen, T. Noakes, S. Kennedy, *Physica B*, 385–386 (2006) 1010–1012.
- [20] I. Animitsa, A. Nieman, S. Titova, N. Kochetova, E. Isaeva, A. Sharafutdinov, N. Timofeeva, P. Colomban, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 95-102.
- [21] V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 14 (1926) 477-485.
- [22] L. Chai, P.K. Davies, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (1997) 3193-3198.
- [23] W. Dmowski, M.K. Akbas, T. Egami, P.K. Davies, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002) 15-22.

- [24] Q. Zhou, B.J. Kennedy, J.A. Kimpton, *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 729-734.
- [25] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica Section B*, 26 (1970) 447-449.
- [26] I. Animitsa, T. Denisova, A. Neiman, A. Nepryahin, N. Kochetova, N. Zhuravlev, P. Colomban, *Solid State Ionics*, 162–163 (2003) 73-81.
- [27] F. Galasso, L. Katz, R. Ward, *Journal of the American Chemical Society*, 81 (1959) 820-823.
- [28] M. Murakami, K. Hirose, H. Yurimoto, S. Nakashima, N. Takafuji, *Science*, 295 (2002) 1885-1887.
- [29] M. Alfredsson, J.P. Brodholt, D.P. Dobson, A.R. Oganov, C.R.A. Catlow, S.C. Parker, G.D. Price, *Physics and Chemistry of Mineral*, 31 (2005) 671-682.
- [30] A. Shatskiy, H. Fukui, T. Matsuzaki, K. Shinoda, A. Yoneda, D. Yamazaki, E. Ito, T. Katsura, *American Mineralogist*, 92 1744-1749.
- [31] A. Yeganeh-Haeri, D.J. Weidner, E. Ito, *Science*, 243 (1989) 787-789.
- [32] S.D. Jacobsen, Z. Liu, T.B. Ballaran, E.F. Littlefield, L. Ehm, R.J. Hemley, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 183 (2010) 234-244.
- [33] E.J. Mittemeijer, P. Scardi, *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, 2004, Springer, New York.
- [34] I. Levin, J.Y. Chan, J.H. Scott, L. Farber, T.A. Vanderah, J.E. Maslar, *Journal of Solid State Chemistry*, 166 (2002) 24-41.
- [35] E. Chinarro, G.C. Mather, A. Caballero, M. Saidi, E. Morán, *Solid State Sciences*, 10 (2008) 645-650.
- [36] W. Dmowski, K.E. Swider-Lyons, *Crystalline Materials*, 219 (2004) 136-142.

Estimating Ground Water Aquifer Transmissivity Using well Specific Capacity Data For Tazerbo Wellfield, SE - Libya.

Lubna S. Ben Taher

Lecturer, Civil Engineering Department, University of Benghazi, Libya.

lubna.bentaher@uob.edu.ly

المخلص:

أن من المفيد الاستعانة بالبيانات الخاصة بالسعة النوعية للآبار (S_c) لتقدير الناقلية لخزانات المياه الجوفية (T)، حيث استخدامها يزيد من طرق حسابها. في هذه الدراسة، تم اختبار مدى إمكانية استخدام السعة النوعية للآبار بحساب الناقلية وذلك باستخدام بيانات اختبار الضخ المتغير الذي أجري لخزان المياه الجوفية بحقل تازربو بالجنوب الشرقي لليبيبا. حيث ان الخطوات الرئيسية المتبعة بالبحث هي: أولاً، تطبيق المعادلة التحليلية Theis nonequilibrium وحلها بواسطة برنامج AQTESOLV. ثانياً، تقييم المعادلات التجريبية الخاصة بحساب الناقلية لخزانات المياه الجوفية المكونة من الحجر الرملي من السعة النوعية للآبار. وأخيراً اقتراح علاقة تجريبية بين الناقلية والسعة النوعية لطبقة المياه الجوفية لحقل آبار تازربو ومقارنتها بالعلاقات القائمة الأخرى. وتمت المقارنة بين القيم المحسوبة كما ذكر سابقاً، بحساب معامل الكفاءة (E%) و متوسط الخطأ النسبي المطلق (MAPE%) وأخيراً خلص البحث الي المعادلة ($T = 1.98 S_c^{0.91}$) بمعامل فاعلية عالي للعلاقة المستنتجة (E=0.92) و متوسط خطأ النسبي للنتائج منخفض (= 5.01% MAPE)، وبمتوسط للنتائج ضمن نطاق حدود الثقة 95%. وعند تحليل النتائج المتحصل عليها من المعادلات التي لخصت من الدراسات السابقة لخزانات جوفية رملية أوضحت عدم كفايتها بحساب الناقلية، فيما عدا معادلة Sandra (2016) فهي تنتج قيم للناقلية قريبة إلى القيمة المحسوبة من اختبار الضخ المتغير.

Abstract:

Since the wells specific capacity data useful for estimating aquifers transmissivity, should be used to increase the number of ground water aquifer transmissivity estimations. In this study, an investigation of transmissivity (T) estimating using specific capacity (S_c) in the aquifer region of Tazerbo wellfield - SE Libya was established. The main procedure for transmissivity estimation in this study was: first, using analytical equation derived from Theis nonequilibrium formula solved by AQTESOLV software. Second, evaluation the existing empirical equations for sandstone aquifers transmissivity. Finally a new empirical relationship between transmissivity and specific capacity for Tazerbo wellfield aquifer was proposed and compared with other existing relationships. At this point the comparison between transmissivity values done by statistical analysis like efficiency coefficient (E) and mean absolute error (MAPE%). Moreover, this study shows that ($T = 1.98 S_c^{0.908}$) producing results close to the values obtained from

step pumping test with ($E=0.92$) and ($MAPE=5.01\%$), and provide an average value of transmissivity within the range of 95CI%. Transmissivity obtained from the selected relationships display that they are not effective for the study area aquifer, except Sandra (2016) equation provides a closed transmissivity values to the calculated one with ($E=0.83$) and ($MAPE=7.05\%$).

Key words: Sandstone Aquifer; Transmissivity; Specific Capacity; Tazerbo wellfield, transmissivity and specific capacity empirical relationship.

1. Introduction :

Transmissivity, one of the most fundamental parameters of ground water aquifers. Many techniques are available to calculate transmissivity by using time drawdown aquifer tests. Since the high cost of performing an aquifer test and the expertise required to collect and analyze the data, most water supply wells, have not had the tests performed on them. As the well specific capacity is partly a function of the hydraulic properties of the aquifer, several investigators have tried to relate it to the transmissivity. Furthermore relating specific capacity to transmissivity can increase the number of aquifer ground water transmissivity estimation. There are several different approaches for estimating transmissivity from specific capacity such as analytical, semi-analytical, and empirical. The appropriate technique for relating specific capacity to transmissivity depends on well construction, pumping rates, and the accuracy of the applied technique. Empirical relationships between the transmissivity T and the specific capacity S_c measured in the same well have also been established by several authors, the studies were selected and listed below are related to our study for the same objective :

Sandra, et al, 2016 they investigated the possibility and reliability of estimating the transmissivity using numerous available specific capacity data in the Saguenay River watershed in the province of Quebec, Canada. In their research a relationship between 1415 transmissivity and specific capacity for granular aquifers is proposed and compared with other existing relationships. The resulting of their empirical equation have correlation coefficient of 0.66. **El Osta, 2012**, In his research, he attempted to made evaluation of factors causing excessive well losses in El Shab area - Egypt. They relating the 30 wells step pumping test and aquifer hydraulic characteristics to find out the relationship between these hydraulic parameters. The established relation- ships between well losses constant with transmissivity and specific capacity indicate, indefinite clear trend relation for transmissivity with very low coefficient of determination, R^2 (0.00059), and a negative linear relation for specific capacity with a low coefficient of

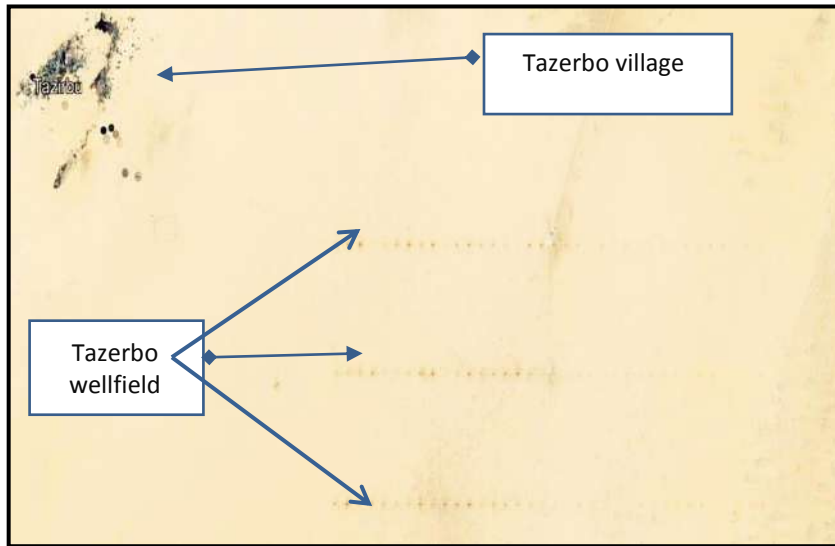
determination (0.065) respectively. **Rotzoll, et al, 2007**, their study examined the relationship between specific capacity S_C and both T transmissivity , K permeability for the volcanic rock aquifers of Maui Hawaii, USA. The relationships provide estimation of aquifer parameters with correlation coefficients between 0.81 and 0.99. **Mace, et al, 2001**, The purpose of their report is to categorized and summarized the different techniques available for relating specific capacity to transmissivity. The report presented analytical, empirical, and geostatistical approaches for estimating transmissivity from specific capacity. In addition to a review of the literature, also presented new estimating transmissivity from specific capacity data for several sandstone aquifers in Texas. In their study in Texas have shown that estimating transmissivity from specific capacity (five empirical equations) provide estimation of aquifer parameters with determination coefficients from 0.45 to 0.82.

The purpose of this study is evaluating the different empirical equations available for relating well specific capacity to aquifer transmissivity of Tazerbo wellfield -SE Libya. Furthermore estimating transmissivity from specific capacity applying the analytical solution using a AQTESOLV software version 4.5. Finally a new empirical equation estimating transmissivity from 92 wells specific capacity data for Tazerbo wellfield. Transmissivity values are calculated from specific capacity data (Thies equation) compared with the results from the equations involves empirically relating transmissivity to specific capacity for sandstone aquifer. The comparison is done with statistical analysis like efficiency coefficient (E) and mean absolute error (MAPE%).

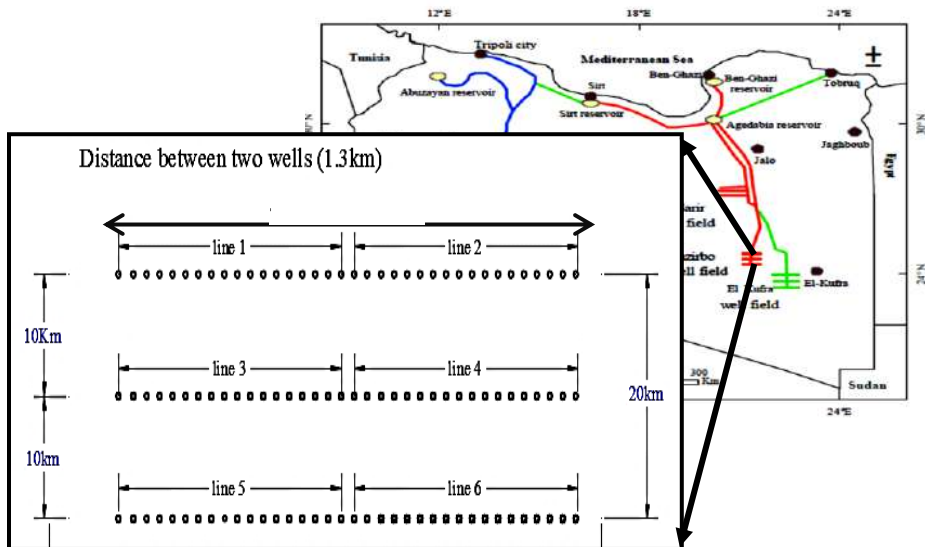
2. Methodology and Area of study

1.2 Area Of Study

Tazerbo wellfield is one of two well fields of Great Man Mead River project GMMRP Phase I. The Study area layout is illustrated in Figures (1 and 2). It is bounded by longitudes 21^0 and 22^0 E and by latitudes 25^0 and 26^0 N. The production Wells distributed in 6 lines, with a distance of 1.3 km between two wells. These wells are distributed into three parallel lines; each line is divided in two sections, and each line consists of 36 wells. The total depth of the production wells in Tazerbo wellfield ranges from 460 to 580 m. Analysis of core and cutting samples from the wellfield indicted the aquifer, consists mainly of silica. The water depth is variable from one site to another, from 260 m in the NE and NW to 400 m in the SE and SW. Transmissivity had been estimated based on the long-term pumping tests between 3.71×10^{-2} to 7.92×10^{-3} m^2/s (Al Faitouri, 2013).



Figure(1) Location Of The Tazerbo Wellfield (Google Earth-2018).



Figure(2) Location And Layout Of Tazerbo Wellfield .

2.2 Specific Capacity:

Step drawdown test developed to assess the well performance and to determine the optimum pumping rate. The borehole is pumped at a number of incremental

rates, gradually increasing discharge, and the drawdown is measured during each of these steps of pumping see figure (3). It is usual to measure until drawdown begins to stabilize at each rate before proceeding to the next step. In addition at least 5 pumping steps are needed, each step lasting from 1 to 2 hours see Figure (3) (Kruseman, and Ridder, 2000).

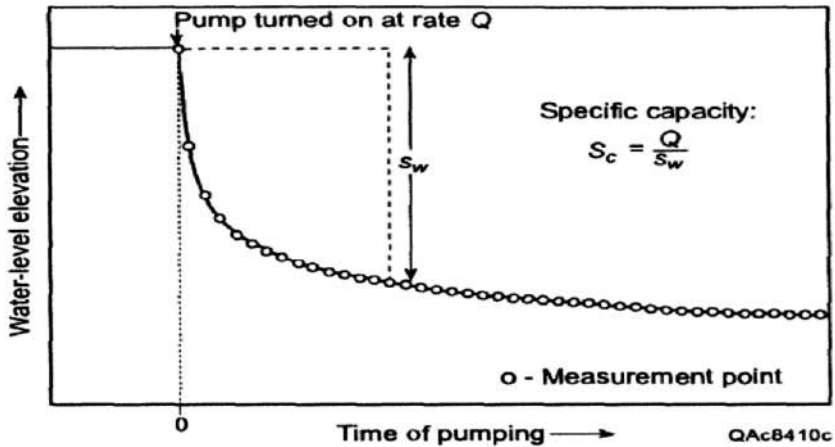


Figure (3) Data from a pumping test on a well completed in a confined aquifer. Specific capacity is determined from one point during the test.

The specific capacity S_c is the ratio of discharging (Q) to steady drawdown (S_w).

$$S_c = \frac{Q}{S_w} \quad (1)$$

The specific capacity can be calculated for each step, and it should be roughly constant until a pumping rate beyond that sustainable by the borehole is attempted in a step. The specific capacity can also be used as resource of estimating transmissivity. Theis and others (1963) presented an equation to relate specific capacity to transmissivity as:

$$S_c = \frac{4\pi T}{\ln[2.25Ttp/r_w^2 S]} \quad (2)$$

Equation (2) which is based on the Theis nonequilibrium equation, where S is the storativity of the aquifer, r_w is the well radius, T is the transmissivity and tp is

the pumping time. Furthermore this equation cannot be solved directly it must be solved graphically or iteratively.

3.2 Empirical Methods

Empirical methods consist of the statistical relation of aquifer transmissivity to specific capacity measured in the same well. Several authors have developed empirical relationships between transmissivity and specific capacity summarized at table 1 (Mace, et al, 2001), (Rotzoll, et al, 2007). Razak and Huntly (1991), they found that at least 25 pairs would be needed. Huntley and others (1992) found that measured transmissivities for wells in fractured rocks were lower than transmissivities determined by using theoretical relationships. Mace (1997) developed an empirical relationship for a karstic aquifer and showed that data from karstic aquifers in Florida and Ohio overlaid the relationship, suggesting that the relationship may be applied to other karstic aquifers. Fabbri (1997) developed an empirical relationship for a limestone fractured aquifer in Italy. Fabbri thought that his equation differed from that of Huntley and others (1992) because of partial penetration of his wells (Mace, et al, 2001). In all the previous studies listed before, they found that correlation is better between log-transforms of aquifer transmissivity and well specific capacity, and the linear relationship can thus be expressed as:

$$T = a(S_c)^b$$

where a and b are regression coefficients of the power relationship.

Table 1 Summary Of Empirical Relationships Between well Specific Capacity And aquifer Transmissivity (Mace, et al,2001),(Rotzoll, et al, 2007).

Author	Setting	Units	empirical relationships	Number of used data
Eagon and Johe (1972)	Fractured carbonate	m ² /day	$T = 3.24S_c^{0.81}$	not specified
Razak and Huntly (1991)	Heterogeneous alluvim	m ² /day	$T = 15.3S_c^{0.67}$	215
Huntly,et al (1992)	Fractured hard rock	m ² /day	$T = 0.12S_c^{1.18}$	not specified
El-Naqa (1994)	Fractured carbonate	m ² /day	$T = 1.81S_c^{0.917}$	237
Mace(1997)	Fractured , carbonate	m ² /day	$T = 0.76S_c^{1.08}$	71
Mace(1997)	Fractured , carbonate	m ² /day	$T = 1.23S_c^{1.05}$	14

Fabbri(1997)	Fractured carbonate	m ² /day	$T = 0.785S_c^{1.07}$	45
Mace(2001)	Sandstone	m ² /day	$T = 2.75S_c^{0.82}$	147
Mace(2001)	Sandstone	m ² /day	$T = 3.16S_c^{0.79}$	28
Mace(2001)	Sandstone	m ² /day	$T = 1.51S_c^{0.91}$	33
Mace(2001)	Fractured carbonate	m ² /day	$T = 0.78S_c^{0.98}$	46
Mace(2001)	Sandstone	m ² /day	$T = 1.07S_c^{1.01}$	21
Mace,et al (1999)	Sandstone	m ² /day	$T = 1.03S_c^{1.08}$	214
Logan (1964)	Sandstone	m ² /day	$T = 1.22S_c$	not specified
Snivastav, et al(2007)	Alluvial	m ² /sec	$T = 0.48S_c^{0.66}$	13
Fabbrib and piccinini (2013)	Homogeneous alluvial	m ² /sec	$T = 5S_c^{1.043}$	14
Al Farrah, et al.(2013)	Clayey sand and marl	m ² /sec	$T = 0.744S_c^{0.85}$	15
Sandra (2016)	sand and gravel	m ² /sec	$T = 4.48S_c^{1.15}$	58

4.2 Model Performance Verification :

In this study, several statistical parameters were used to evaluate the performance of estimated transmissivity equations , which were given by the following relations:

1- Mean absolute percentage error (MAPE%)

$$MAPE\% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{X_{obs.i} - X_{pre.i}}{X_{obs.i}} \right| \quad (3)$$

2- 95% confidence limit (95CI%):

The uncertainty of any estimation methods can be calculated using prediction intervals that define an envelope which established by obtained the standard error of the observed values mean as :

$$S_x = \frac{s}{\sqrt{n-1}} \quad (4)$$

The quantity $\frac{(X_{obs.} - \bar{X}_{obs.})}{S_x}$ has a t-distribution with n-1 degrees of freedom, And for 95% confidence limit

$$X_{obs.} - 1.95 \left(\frac{s}{\sqrt{n-1}} \right) < \bar{X}_{pre.} < X_{obs.} + 1.95 \left(\frac{s}{\sqrt{n-1}} \right) \quad (5)$$

The value on the left side of the inequality yields the lower limit, and on the right side yields the upper limit for the mean observed values. The uncertainty of the regression can be quantified by using prediction intervals that define an envelope around the line that in turn defines how certain an estimate of predicted is for a given specific capacity value which is \pm (95% CI).

3- E Efficiency factor:

Efficiency factor ($E = 0$ to 1) is calculated on the relationship between the predicted and observed mean deviations and it can show the correlation between the predicted and observed data. E is better suited to evaluate model goodness-of-fit than the R^2 (the square root of the correlation coefficient between the predicted and observed value).

$$E = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - X_{pre,i})^2}{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - \overline{X_{obs,i}})^2} \quad (6)$$

Where:

n = number of data, $X_{obs,i}$ = observed value, $X_{pre,i}$ = predicted value, S = standard deviation of observed value, $\overline{X_{obs,i}}$ = the mean of observed data, $\overline{X_{pre,i}}$ = the mean of predicted data.

A better fit, with zero indicating (MAPE%) and high value of (E) and a perfect prediction. The probability of procedure produces an interval that contains the actual true parameter value is known as the confidence level and is generally chosen to be 95CI%. So the model if have a good performance well produce a results within the range of 95CI% of the mean observed data.

4.Estimation of Transmissivity Using Specific Capacity Data for Tazerbo WellField:

1.4 Transmissivity values from step drawdown test (Their analytical approach).

The step drawdown dataset used at this study was composed of information obtained from 92 single pumping wells test. The step drawdown test involved pumping the well at four successively increasing pumping rates or steps each of 3-hour duration. The initial pumping rate was 40L/sec followed by 80L/se, 120L/sec, and 150L/sec. The minimum required data for each well to be included in this study is the well yield (Q), the pumping duration (t), the static water level (SWL) and all of that are presents at Table 2, also all the documented data are available

from GMMRA. Because This equation, cannot be solved directly for transmissivity, it must be solved graphically or iteratively, which can be done manually or by using a calculator, can also solved easily by using computers such as a AQTESOLV software (Duffield, 2007). The results presents at Table 3 and Figures (4 and 5) showing that the estimation using the Thies iterative method yield a transmissivity with an average of $0.77\text{m}^2/\text{min}$, and maximum and minimum values are respectively 1.24, $0.49\text{m}^2/\text{min}$. Moreover the results were obtained meet the observed values, thus indicates that specific capacity tests can be reliably used to estimate transmissivity.

Table 2 Statistical Analysis of Field Measurement, Tazerbo Wellfield .

	Z m Well elevation	S m Final Drawdown	E % Well Efficiency	Hs m static water level	b m The aquifer thickness	Q m ³ /min last step rat test
Average value	270.61	18.00	85.02	5.00	151.52	9.24
Max. value	284.11	28.20	97.32	11.24	184.53	9.54
Min. value	167.60	10.59	70.46	-1.94	104.51	8.48

Table 3 Statistical Analysis of the step pumping test result, Tazerbo Wellfield

Variable	Mean	Minimum	Maximum
Sc m ² /min Specific capacity	0.35	0.22	0.59
T m ² /min Transmissivity obtained from Theis Eq.	0.77	0.49	1.24

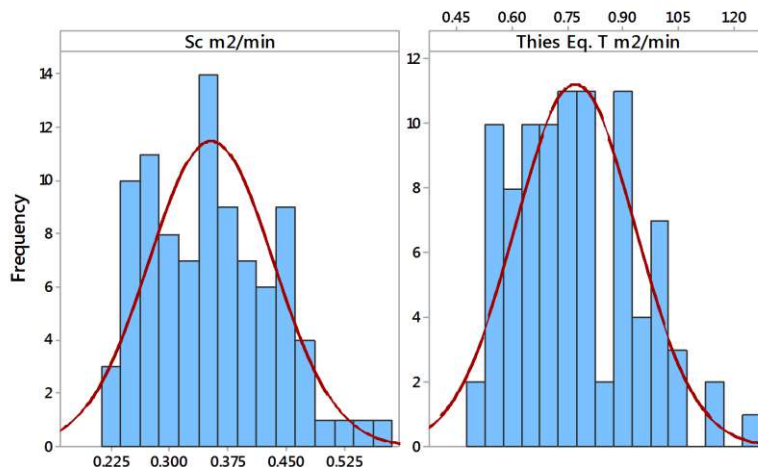


Figure (4) Transmissivity and Specific capacity m²/min Histogram (Tazerbo Wellfield) .

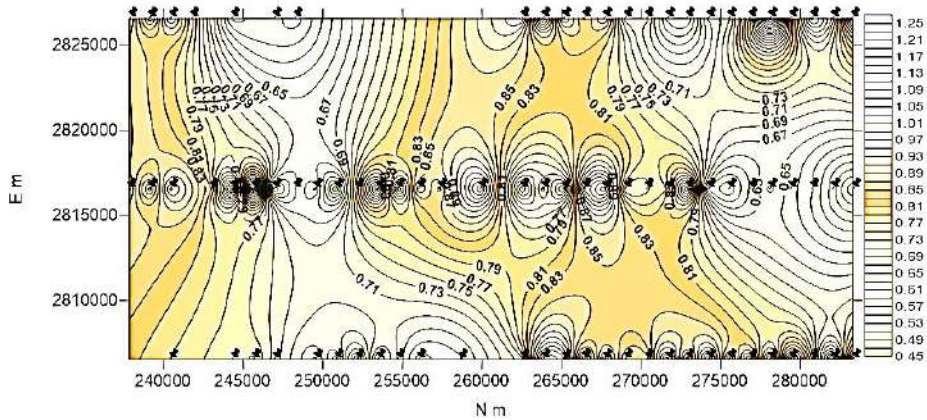


Figure (5) Transmissivity contour map of Tazerbo wellfield aquifer and the well location .

4.2 Transmissivity values from Empirical equations for Sandston aquifers:

Several researchers have developed empirical relationships between transmissivity and specific capacity for a range of hydrologic settings. The existing relationships which used in this study chosen the equations developed for sandstone aquifers, because the Tazerbo wellfield placed on the Sarir Sandstone aquifer. The investigators described empirical relationships between transmissivity and specific capacity for Sandstone aquifers based on the results of step pumping test are: Mace, et al (2000 and 1999), Al Farrah, et al(2013), and Sandra, (2016) see Table 1. Once the best-fit line is found, the coefficient of efficiency (E) describes how much of the observed variability of parameters can be explained by the regression model.

Table 4 and Figure (6) provide information about the results from empirical equation estimation of transmissivity of sandstone aquifers. The use of such a relationships are reliable with their use in previous studies. But when they applied in Tazerbo wellfield step tests data, lead a weak coefficient of determination (E) also large absolute percentage error (MAPE%).

Table 4 Summary of statistical results error of the empirical relationships between specific capacity and transmissivity

Equation for Transmissivity estimation m^2/min	MAP E%	E	The average Tm^2/min	Maximum value Tm^2/min	Minimum value Tm^2/min	95CI% m^2/min
Theis Eq. Step-drawdown test			0.77	1.24	0.49	0.74 — 0.81
Sandra (2016)	7.27	0.83	0.74	1.31	0.43	
Al Farrah et al (2013)	27.07	0.15	0.56	0.86	0.38	
Mace and other (2001)(1)	58.69	0	0.32	0.48	0.22	
Mace and other (2001)(2)	60.60	0	0.30	0.45	0.21	
Mace and other (2001)(3)	60.34	0	0.30	0.48	0.20	
Mace and other (2001)(5)	47.69	0	0.40	0.67	0.25	
Mace and other (99)	22.20	0.25	0.60	1.03	0.37	

The empirical equations Mace (2001, 99) and Al Farrah (2013) are not effective for the transmissivity estimation and cannot reliably applied to this study data. On the other hand Sandra (2016) equation provides a closed results to the calculated transmissivity of Tazerbo wellfield, with higher $E=0.83$ and lower $MAPE=7.27\%$, than other equations were used in this study. In addition Sandra (2016) equation provides an average value of transmissivity within the range of (95CI%) for the calculated transmissivity.

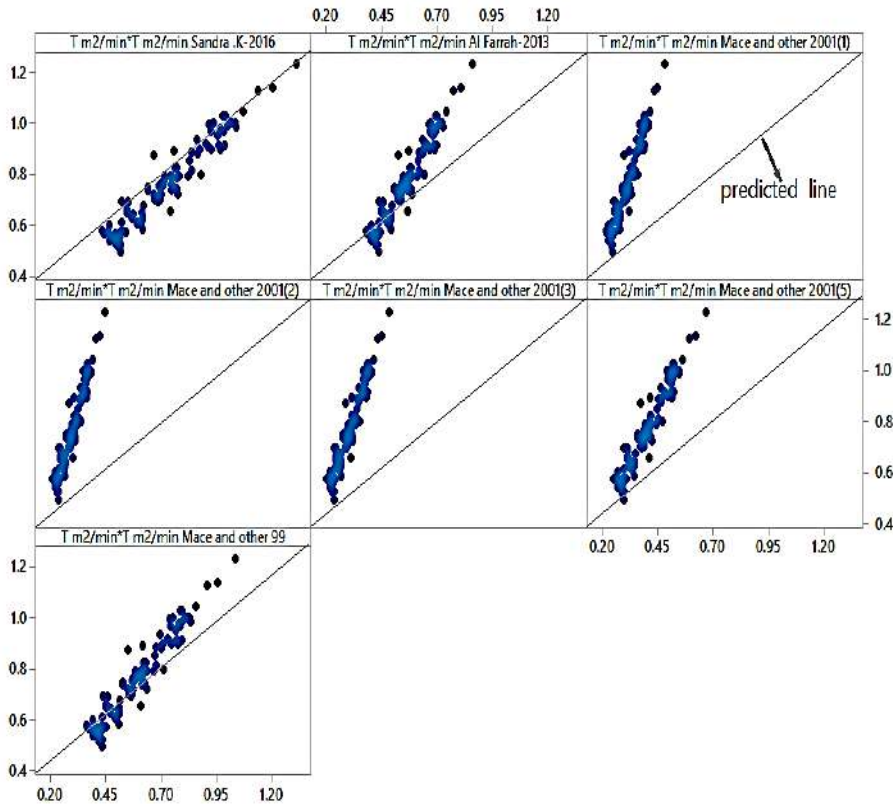


Figure (6) compression between the Empirical relationships results, Sandra(2016), Mace(2001)(1,2,3,5), Al Farrah (2013), Mace (1999) and the transmissivity obtained from Theis Eq. also showing the variation from the predicted line.

3.4 Transmissivity values from developing Empirical equation for Tazerbo Wellfield :

In this research, nonlinear regression analysis of step pumping test data was used as a method for estimating aquifer transmissivity. The nonlinear regression analysis can provide a means for analyzing step pumping tests which may not have been easily interpreted using traditional techniques, as the nonlinear regression analysis attempts to match all the test data at both large and small values of time. However, this analysis also illustrates that fitting methods cannot be totally

automated, but rather must be interpreted in light of other hydrogeological data in order to arrive a reasonable model for the aquifer.

As mentioned before, an empirical relationships between the transmissivity and the specific capacity measured in the same well was established by several authors. For most of these studies, transmissivity was calculated with the Theis (1935) method and specific capacity was taken in step drawdown test. In the present study, 92 values of specific capacity obtained from the GMMRA for Tazerbo wellfield used to developed a new empirical relationship between transmissivity and specific capacity. The calculated values were compared with values of transmissivity from step pumping tests also the existing empirical equation for sand stone aquifers. This comparative study has never been conducted before in a study region. The results will add to the development of a cost effective tool for expert estimation the hydraulic properties of aquifers and their reliability at a regional scale. In the concerned aquifer, the relationship was derived from nonlinear regression method using the values of transmissivity (from step pumping test) and measured specific capacity both in m^2/min units. The best-fitting line between these parameters indicates encouraging relationship see Figures (7 and 8).

Moreover, this study shows that $T = 1.98(S_c)^{0.91}$ meeting the results which obtained from step pumping test value with high ($E=0.91$), and low ($MAPE=5.01\%$), and provide an average value of transmissivity is ($0.77 m^2/min$) within the range of 95CI% see Table 5.

This established empirical equation can be used to predict the transmissivity of the study area aquifer in all new sites for well drilling at which the specific capacity measured which is expensive, but with low potential error of prediction.

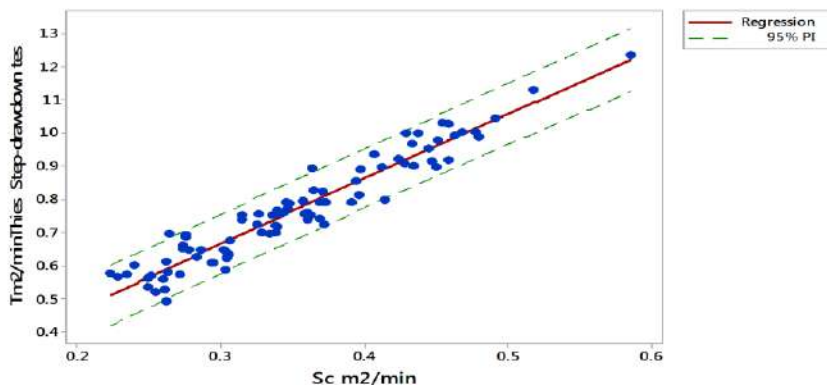


Figure (7) Empirical relationships between transmissivity and specific capacity by nonlinear regression technique for Tazerbo wellfields, showing the best-fit line and the 95-percent prediction intervals .

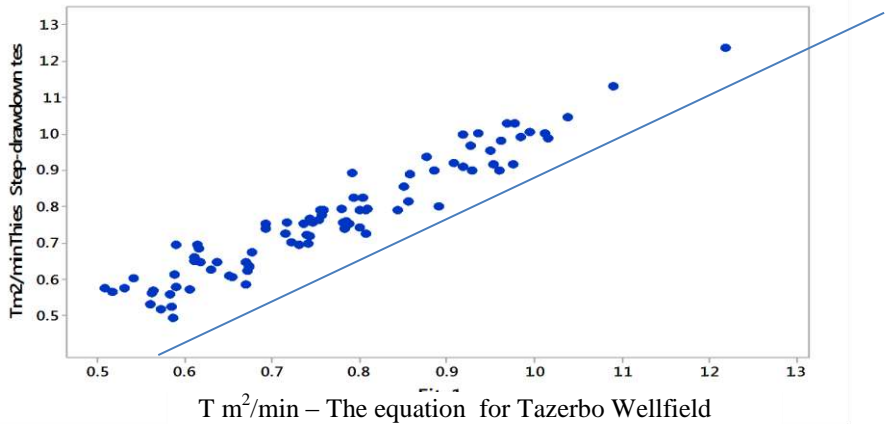


Figure (8) comparison between the new Empirical relationships between transmissivity and specific capacity and the observed transmissivity for Tazerbo wellfields, showing the predicted line .

Table 5 Summary of statistical error for the equation of Tazerbo Wellfield results.

Methods for Transmissivity estimation m^2/min	MAPE%	E	The average Tm^2/min	Maximum value Tm^2/min	Minimum value Tm^2/min	95CI%
Theis Eq. Step-drawdown test			0.77	1.24	0.49	0.74—0.81
Sandra (2016)	7.27	0.83	0.74	1.31	0.43	
The Equation Of Tazerbo Wellfield	5.01	0.91	0.77	1.22	0.51	

5- Discussion and conclusion

In existence of well complete pumping tests, a reliable statistical and spatial description of hydraulic properties has been achieved in such as the Tazerbo wellfield aquifer. The Tazerbo wellfield aquifer transmissivity calculated using Theis iterative equation solved by AQTESOLV software. Nearby the mean value of transmissivity is $0.77 m^2/min$ is similar to that obtained from GMMRA, For these reasons, transmissivity values obtained from step pumping test with the

iterative method can be considered as reliable estimates. Empirical relationships between transmissivity and specific capacity obtained in different studies from different sandstone aquifers were presented and examined. Moreover uses of such a relationships are reliable with their use in previous studies. But when they applied in Tazerbo wellfield, lead a weak coefficient of determination and large absolute percentage error. Nonetheless Sandra (2016) equation provides a closed results with higher ($E=0.83$) and lower ($MAPE=7.27\%$), than other equations were used. The values of transmissivity were calculated from step pumping tests over the study area (50 Km x 20Km) with long-duration pumping is significant as a larger number of data can lead to better regression analysis of the transmissivity values for the regional study, and improvement the accuracy of developing new empirical relation between transmissivity and specific capacity data. Using the previous information increases the number of hydraulic property values estimated in a region, and thus allows for a better regional characterization of aquifers at a low cost. Finally, the new empirical relationship between T and S_c has been established for Tazerbo wellfield aquifer. The best fit line equation is $T = 1.98(S_c)^{0.91}$ with ($E=0.91$), and ($MAPE=5.01\%$). This relationship, permits for a fast and easy estimation of the transmissivity of the tested aquifer while conducting a specific capacity test, and can be useful for similar environments.

Acknowledgements

The author would like to acknowledge the contribution to the paper of all individuals from the Great Man-Made River Authority GMMRA – Libya , for granting necessary documented data assistances to carry out this research work.

References

- [1] K. Sandra, Richard, R. Chesnaux, A. Rouleau & R. H. Coupe (2016), Estimating the reliability of aquifer transmissivity values obtained from specific capacity tests: examples from the Saguenay-Lac-Saint-Jean aquifers, Canada, Hydrological Sciences Journal, 61(1),pp 173-185.
- [2] M. El Osta. (2012) Relationships between Hydraulic Parameters of the Nubian Aquifer and Wells in El Shab Area, South Western Desert, Egypt (A Case Study). International Journal of Geosciences, 3,pp. 1107-1119.
- [3] K. Rotzoll, I. El-Kadi, and SB. Gingerich. (2007) Estimating hydraulic properties of volcanic aquifers using constant-rate and variable rate aquifer tests. J Am Water Resource Assoc.43(2),pp.334–345.

- [4] R.E. Mace. (2001). Estimating transmissivity using specific capacity data, Austin. TX: Bureau of Economic Geology. The University of Texas at Austin, Geological Circular No. 01-2.
- [5] M.S. Al Faitouri., (2013). Isotope And Noble Gas Study Of Three Aquifers In Central And Southeast Libya. Department of Geosciences. Thesis in partial fulfillment of the requirements For the Degree of Doctor of Philosophy. Colorado State University. Fort Collins Colorado.
- [6] G.P. Kruseman., and De. Ridder. (2000). Analysis and Evaluation of pumping test data. (2nded.). International Institute for Land Reclamation and Improvement, P.O. Box 45, Wageningen, The Netherlands.
- [7] CV. Theis., RH. Brown., RR. Meyer., (1963) Estimating the transmissibility of aquifers from the specific capacity of wells. In: Bentall R (ed) Methods of determining permeability, transmissibility, and drawdown. US Geol Surv Water-Supply 1536(I), pp 331–341.
- [8] G. M. Duffield., (2007). AQTESOLV™ Version 4.5 User's Guide, 528p.