

تحديد أهم العوامل المسيطرة على انتشار عنصري النيكل والكاديوم في الرسوبيات الحديثة لشاطئ رأس البسيط

الدكتور حسام الدين لايقة *

الدكتور سامر غدير غدير **

لمعان سلهب ***

(تاريخ الإيداع 18 / 8 / 2016. قُبِلَ للنشر في 12 / 12 / 2016)

□ ملخص □

يركز هذا البحث على تحديد نزر بعض العناصر المعدنية الثقيلة (النيكل Ni والكاديوم Cd) في الرسوبيات الشاطئية البحرية لرأس البسيط (اللاذقية) خلال الفترة الممتدة بين خريف 2013 و صيف 2014 باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometer: AAS) بين منطقتين جغرافيتين مختلفتين أحدهما مغلقة والأخرى مفتوحة.

تشير نتائج البحث إلى وجود ارتباط هام بين تغير تراكيز العناصر المعدنية المدروسة (Cd&Ni) ونوعية الرسوبيات ومواقع جمع العينات من جهة، وباختلاف مصادر التلوث من جهة أخرى. لوحظ سيادة للرسوبيات الرملية الناعمة مع كميات من الغضار في رسوبيات المنطقة المغلقة مع ارتفاع تراكيز كل من النيكل (755.50mg/Kg) والكاديوم (71.30µg/Kg)، مقارنة مع المنطقة المفتوحة التي كانت أغلبية رسوبياتها رملية متوسطة مع انخفاض تراكيز النيكل (38.85mg/Kg) والكاديوم (13.31µg/Kg).

الكلمات المفتاحية: العناصر المعدنية الثقيلة، النيكل والكاديوم، الرسوبيات الشاطئية الحديثة، حجم الحبيبات

* مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرس - قسم الجيولوجيا البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالبة ماجستير - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Identify the most important factors that control Nickel and Cadmium dispersal in the recent sediments of Ras AL-Basit coast

Dr. Hussam Eddin Laika *
Dr. Samer Ghadeer Ghadeer **
Lamaan Salhab ***

(Received 30 / 8 / 2015. Accepted 8 / 11 /2016)

□ ABSTRACT □

This research focuses on determination the concentration of some heavy metal elements (Nickel Ni and Cadmium Cd) in the coastal water sediments of Ras Al-Basit (Latakia) during the period that range between Autumn 2013 and Summer 2014 using the Atomic Absorption (Atomic Absorption Spectrophotometer: AAS) at two different (closed and open) geographical regions.

The results of the research indicate a correlation monumental between the change in the concentration of studied metallic elements (Ni & Cd), the quality and sediment sampling sites on the one hand, and the sources of pollution on the other. It observed the rule of fine sand with minor amount of clay in the sediments collected from closed area; with high concentrations of both Nickel (755.50mg/Kg), and Cadmium (71.30µg/ Kg), compared with the open area while the majority of the sediments are medium sand with low Nickel and Cadmium concentrations (38.85mg/Kg; 13.31µg/ Kg).

Keywords: Trace heavy metals: Nickel & Cadmium – Sediment – grain size

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

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

*** Postgraduate Student, Department of Marine Chemistry, High Institute of Marine Research, Tishreen University , Lattakia, Syria.

مقدمة:

يعتبر التلوث البيئي من أهم المشكلات التي تواجه البشرية في العصر الحديث، حيث تزايدت تراكيز المواد الملوثة في الغلاف الحيوي بشكل متصاعد منذ بداية الثورة الصناعية وحتى وقتنا الحاضر وتتصدر العناصر المعدنية الثقيلة (Heavy metals) قائمة هذه الملوثات لما تسببه من مشاكل بيئية وصحية عديدة (Langher, 1992 ; (Anthony *et al.*, 1997 ; chem.unep, 2002 ; Gisbert *et al.*, 2003).

تعدّ العناصر الثقيلة من المكونات الطبيعية للقشرة الأرضية والسموم الأقدم التي عرفت البشرية منذ آلاف السنين، وبالرغم من الدور الحيوي الهام لبعض هذه المعادن في النباتات إلا أنها تعتبر جميعها سامة عندما تكون بتراكيز عالية (Pradyot *et al.*, 1992 ; Mishra and Sk, 2014). ينتشر التلوث بالعناصر الثقيلة في كل مكان من بيئتنا، وينتج عن النشاطات البشرية المتنوعة، كمخلفات المصانع والتعدين وصناعة الطلاء والسيارات، وطبيعياً من تجوية صخور القشرة الأرضية (Kaiser *et al.*, 2006 ; Taiwo *et al.*, 2014). ينتقل قسم من العناصر المعدنية الثقيلة المتواجدة في المياه إلى الكائنات النباتية الحية بينما يدمص القسم الآخر على الدقائق الجزيئية المعلقة في العمود المائي ليستقر لاحقاً في الرسوبيات الخاضعة للمتغيرات البيئية المختلفة (Belen *et al.*, 2007). تكمن خطورة العناصر الثقيلة في إمكانية انتقالها إلى الإنسان عبر السلسلة الغذائية (chem.unep, 2002 ; Kaiser *et al.*, 2006 ; Windom., 1992)، بالإضافة لقدرتها على البقاء فترة طويلة في البيئة دون تفكك (Krishna *et al.*, 2014). حيث أن زيادة تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة في الكائنات الحية تؤثر سلباً على نموها من جهة، كما يمكنها أن تسبب أمراض خطيرة للإنسان (سرطانات مختلفة) من جهة أخرى (Kaiser *et al.*, 2006 ; Mudgal *et al.*, 2010).

تساهم الكائنات الحية بعد موتها بزيادة تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة في الرسوبيات ومن الممكن أن تعود مرة أخرى للعمود المائي نتيجة لعمليات الخلط وحركة الكتل المائية والأمواج ونتيجة للنشاطات البشرية (عمليات الصيد) مما يؤدي لانطلاق هذه العناصر مرة أخرى إلى العمود المائي لتتراكم لاحقاً في الكائنات الحية (senat.fr, 2001). تأتي أهمية تحديد تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة في الرسوبيات البحرية للوقوف على مستويات التلوث (Morillo *et al.*, 2005) ، حيث تستقر العناصر المعدنية الثقيلة في الرسوبيات عبر ظاهرة الادمصاص وبهذا الشكل فإن تركيزها يكون مرتفعاً فيها مقارنة مع المياه وبالتالي فهي تعطي فكرة أوسع عن جودة المنطقة المدروسة. لا تتواجد بعض العناصر الثقيلة بشكل منحل في المياه أو تكون قليلة الانحلال فيها بينما تكون متواجدة في الرسوبيات الأمر الذي دفع الكثير من الأبحاث إلى التوجه نحو الرسوبيات لدراسة هذه العناصر، الأمر الذي أدى إلى اعتبارها مؤشراً هاماً في البيئة البحرية (Tavakoly *et al.*, 2011; Senat.fr, 2001 ; Kut *et al.*, 2000). لقد أظهرت الأبحاث والدراسات أن معدن الكاديوم شديد السمية على الكائنات الحية وليس له أي دور حيوي، وأن تعرّض الإنسان لجرعات بسيطة للغاية منه ولفترات طويلة من شأنه أن يحدث مع مرور الوقت تسمماً مزمناً، وكذلك الأمر بالنسبة للننكل إلا أن سميته أقل (Selinus *et al.*, 2005 ; Robertsa, 2014).

نستعرض في هذا البحث دراسة مفصلة للتركيب الحبيبي للرسوبيات الحديثة في منطقة رأس البسيط وذلك بهدف تحديد تراكيز بعض العناصر المعدنية الثقيلة (الكاديوم والننكل) فيها ومن ثم دراسة علاقة الارتباط بين هذه التراكيز وبين طبيعة ونوعية الرسوبيات، بالإضافة لشرح مفصّل لتأثير كل من العوامل الميكانيكية (حركة التيارات المائية وحركة الأمواج) والهيدروكيميائية (درجة حرارة، ملوحة و قيم الـ pH) على التراكيز.

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث للوقوف على محتوى الرسوبيات البحرية الحديثة من تراكيز عنصرى النيكل والكاديوم، وستقدم هذه الدراسة معلومات وبيانات عن محتوى الرسوبيات من هذين العنصرين في المناطق المدروسة في محافظة اللاذقية على مدار العام، مما يمهد لأبحاث مستقبلية تقدم فائدة كبيرة للتخفيف من التلوث الخطر بالعناصر المعدنية.

أهداف البحث:

1. دراسة التركيب الحبيبي للرسوبيات البحرية الحديثة للوقوف على طبيعة ونوعية الرسوبيات، منشأ هذه الرسوبيات وطاقة الوسط (مدى انتقال الرسوبيات).
2. تحديد تراكيز عنصرى النيكل (Ni) والكاديوم (Cd).
3. تحديد أثر العوامل الهيدروكيميائية (درجة حرارة، ملوحة و قيم الـ pH) على التغيرات الفصلية لتراكيز العناصر المدروسة.
4. تحديد علاقة الارتباط بين التركيب الحبيبي للرسوبيات البحرية الحديثة وتراكيز العناصر المعدنية المدروسة.

طرائق البحث ومواده:

مناطق الدراسة:

تم جمع العينات الرسوبية الشاطئية من موقعين في منطقة رأس البسيط وذلك خلال الفترة الممتدة بين خريف 2013 حتى صيف 2014 وذلك بمعدل طلعة كل فصل، حيث تم أخذ 5 محطات من كل موقع (الجدول 1).

الجدول (1): يمثل رموز ومواقع العينات الرسوبية المدروسة.

المكان	اسم الموقع	رمز العينة	
على بعد 5 أمتار من الرصيف باتجاه الماء من الجانب الشرقي، على عمق 5 أمتار.	ميناء البسيط	St1	الموقع الأول
أمام العينة الأولى ب 5 أمتار، وعلى عمق خمس أمتار.	ميناء البسيط	St2	
أمام العينة الثانية ب 5 أمتار، بالتالي تكون أمام العينة الأولى ب 10 أمتار، وعلى عمق 5 أمتار.	ميناء البسيط	St3	
على يسار العينة الثانية ب 20 متر، على عمق 5 أمتار.	ميناء البسيط	St4	
على يمين العينة الثانية ب 20 متر، على عمق 5 أمتار.	ميناء البسيط	St5	
منطقة التقاء الشاطئ بالبحر مباشرة، على عمق نصف متر.	نادي نقابات العمال	St6	الموقع الثاني
أمام العينة الأولى ب 20 متراً وعلى عمق متر واحد.	نادي نقابات العمال	St7	
أمام العينة الثانية ب 20 متراً وعلى عمق 1.5 متر، بالتالي تكون أمام العينة الأولى ب 10 أمتار.	نادي نقابات العمال	St8	
على يسار العينة الثانية ب 20 متراً وعلى عمق متر واحد.	نادي نقابات العمال	St9	
على يمين العينة الثانية ب 20 متراً وعلى عمق متر واحد.	نادي نقابات العمال	St10	

شملت الدراسة موقعين: المنطقة الأولى تمثل ميناء البسيط ($E 35^{\circ}49' 6.59''$ N $35^{\circ}51' 13.37''$) وهي مغلقة تماماً (الشكل 1)، في حين يمثل الموقع الثاني منطقة المقابلة لنادي نقابات العمال (منطقة سياحية: $E 35^{\circ} 50'$ N $35^{\circ} 51' 0.86''$ N $14.82''$) وهي منطقة مفتوحة وعرضة للتيارات البحرية (الشكل 2).



الشكل (1): يمثل مواقع اعتيان الرسوبيات المدروسة منطقة ميناء البسيط (منطقة مغلقة). (Google Earth, 2016)



الشكل (2): يمثل مواقع اعتيان الرسوبيات المدروسة منطقة نادي نقابات العمال (منطقة مفتوحة). (Google Earth, 2016)

الأجهزة والمواد المستخدمة في البحث:

الأجهزة المستخدمة:

- جهاز امتصاص ذري **AAS**: Atomic Absorption Spectro photomètre موديل Varian 220

المتوفر في مخابر المعهد العالي للبحوث البحرية.

- فرن تجفيف ماركة Bleu M.

- جهاز قياس pH، درجة حرارة وملوحة المياه البحرية (WTW) موديل Malti340i

هزاز ميكانيكي مع مناخل بأقطار مختلفة (6 mm, 4mm, 2mm, 1mm, 500µm, 250µm, 125µm,

63µm)

- هيدروميتر (DESC: Soil Hydrometer) موديل 152H.

- أدوات مخبريه وزجاجية مختلفة.

- خلاط كهربائي.

- غطاس بلانكر (blancker).
 - ميزان حرارة وميزان حساس 0.0001 gr.
 - . المواد الكيميائية المستخدمة:
 - حمض الآزوت المركز (HNO_3) عالي النقاوة (TEKIM57%).
 - حمض كلور الماء المركز (HCl) عالي النقاوة (Panreac 37%).
 - حمض فلور الماء المركز (HF) عالي النقاوة (Che-LAB 40%).
 - حمض البور (H_3BO_3) عالي النقاوة (Merk).
 - سداسي ميثا فوسفات الصوديوم (Sodium Hexa meta phosphate) ($NaPO_3$)6 عالية النقاوة.
 - محاليل قياسية للعناصر المدروسة (Merck 1000 mg/l).
- الأعمال الحقلية:**

تم أخذ العينات الرسوبية الحديثة البحرية على مدار عام كامل من خريف 2013 وحتى صيف 2014 وذلك بمعدل طلعة كل فصل كما هو مبين في الجدول (2).

الجدول (2): يمثل فصل اعيان العينات الرسوبية وتاريخها.

التاريخ	الفصل
2013 \11 \30	فصل الخريف
2014 \3 \14	فصل الشتاء
2014 \5 \30	فصل الربيع
2014 \8 \23	فصل الصيف

تم جمع العينات باستخدام أنبوب من البولي فينيل كلورايد (P.V.C : Poly Vinyl Chloride)، حيث أخذت العينات من الطبقة السطحية (من 0cm وحتى عمق 12 cm)، ثم وضعت في أكياس من البولي بروبيلين لتتقل بعدها مباشرة إلى مخابر المعهد العالي للبحوث البحرية ليتثنى بعد ذلك القيام بالتحاليل المطلوبة، كما تم أخذ القياسات الهيدروكيميائية (درجة حرارة، ملوحة وقيم pH) للمياه البحرية في مناطق الاعتيان.

الأعمال المخبرية:

دراسة التركيب الحبيبي:

تم تجفيف العينات الرسوبية في فرن التجفيف (Bleu M) عند الدرجة $105^{\circ}C$ لمدة 24 ساعة وذلك حتى تمام التجفيف وثبات الوزن (Heiri *et al.*, 2001). ثم تم القيام بإجراء فرز حبيبي بالاعتماد على اختلاف أقطار الرسوبيات وذلك باستخدام مناخل متعددة الأقطار

(6 mm & 4mm, 2mm, 1mm 500 μ m, 250 μ m, 125 μ m, 63 μ m)

المتوفرة في المعهد العالي للبحوث البحرية. حيث خضعت العينات التي مرت من المنخل ذو القطر 63 μ m والتي كانت أوزانها أكثر من 12 g لتجارب الهيدروميتر وذلك بهدف معرفة طبيعة نوعية الرسوبيات المدروسة.

- تم استخدام برنامج USGS GSSTAT وذلك بالاعتماد على المعاملات الإحصائية الترسيبية للحجم الحبيبي بغية معرفة حجم الحبيبات الرسوبية وذلك باستخدام دالة فاي (phi notation) حيث إن $\phi = -\log_2 x$ (حيث x تعني القيمة المعطاة بـ mm) (POPPE *et al.*, 2003, 2004, 2008)؛ المساعدة للمساهمة في تفسير النتائج كما يلي:
- **معامل التشتت (Mean Size: M_z):** المتوسط البياني الشامل (M_z) وهو متوسط حجم الحبيبات، كلما تناقص حجم الحبيبات كلما كانت قيمة هذا المعامل أكبر، ويعطينا صورة عن طاقة الوسط ومقدار القوة المطبقة على منطقة الدراسة ودور كل من الرياح والمياه في نقل الحبيبات الرسوبية.
 - **معامل الفرز (Deviation):** هو معامل يعبر عن مدى القوة التي تحدد وتتحكم في توزع الرسوبيات، إذ تدل القيم الكبرى على حدوث فرز سيئ وقليل للرسوبيات في أثناء عملية النقل والترسيب، بينما تدل القيم المنخفضة لمعامل الفرز على حدوث الفرز الجيد من خلال طاقة الوسط التي لها دور بنقل وترسيب الحبات.
 - **معامل الالتواء (Skewness: SK):** يستخدم هذا المعامل في تحديد ميل المنحني، فإذا كان الميل بالاتجاه الإيجابي فهذا يدل على أن المنطقة تميل إلى أن تكون منطقة ترسيب وبالتالي زيادة في الرسوبيات الناعمة وإزالة انتقائية الحبيبات الأخرس، أما في حال كان ميل المنحني بالاتجاه السالب، فهذا يدل على أن المنطقة تجري فيها عمليات حت وتعرية وزيادة في الرسوبيات الأكثر خشونة، أما المنحني المتمائل فيدل على وجود كل من الرسوبيات الناعمة والخشنة وتوزعها توزيعاً متمائلاً.
 - **معامل التفرطح البياني (Kurtosis: K):** يستخدم هذا المعامل في قياس نسبة الفرز بين طرفي المنحني والفرز في الجزء الأوسط، فإذا كان الجزء الأوسط أجود فرزاً من الأطراف، فيوصف المنحني بأنه شديد التفرطح أي أنه ذو قمة حادة (leptokurtic)، وبالعكس يكون المنحني مسطحاً ومنبسطاً (platykurtic) إذا كانت الأطراف أفضل فرزاً من جزئه الأوسط.
 - **معامل الوسيط البياني (Median :Md):** يعبر عن قطر الحبيبات المقابل للنسبة 50% على المنحني الترددي التكراري ويمكن أن يعبر عنه بوحدة القياس mm أو بدالة ϕ (phi notation)، مع العلم أن هذا المعامل لا يعبر غالباً عن الحجم الكلي للرسوبيات لذلك يفضل عدم الاعتماد عليه (Gee *et al.*, 1986).

الجدول (3): يبين المعاملات الإحصائية الترسيبية للحجم الحبيبي وما يقابلها من دلالات ومؤشرات وفقاً لـ Folk & Ward (1957)

Inclusive graphic mean size ($Mz\phi$)	Inclusive graphic standard deviation ($\sigma_1\phi$)
-2 - -1 ϕ gravel حصى	< 0.35 ϕ very well sorted فرز جيد جداً
-1 - 0 ϕ very coarse sand رمال خشنة جداً	0.35 - 0.50 ϕ well sorted فرز جيد
0 - 1 ϕ coarse sand رمال خشنة	0.50 - 0.71 ϕ moderately well sorted فرز معتدل جيد
1 - 2 ϕ medium sand رمال متوسطة	0.71 - 1.00 ϕ moderately sorted فرز معكول
2 - 3 ϕ fine sand رمال ناعمة	1.00 - 2.00 ϕ poorly sorted فرز سيئ
3 - 4 ϕ very fine sand رمال ناعمة جداً	2.00 - 4.00 ϕ very poorly sorted فرز سيئ جداً
4 - 5 ϕ coarse silt سلت خشن	> 4.00 ϕ extremely poorly sorted فرز سيئ للغاية
5 - 6 ϕ medium silt سلت متوسط	
6 - 7 ϕ fine silt سلت ناعم	
Inclusive graphic skewness (Sk_f)	Inclusive graphic kurtosis (k_c)
+1.0 - +0.3 very positively skewed مائل جداً نحو الإيجابي	< 0.67 very platykurtic مسطح جداً
+0.3 - +0.1 positively skewed مائل نحو الإيجابي	0.67 - 0.90 platykurtic مسطح
+0.1 - -0.1 nearly symmetrical شبه متماثل	0.90 - 1.11 mesokurtic متوسط التفرطح
0.00 perfect symmetrical متماثل تماماً	1.11 - 1.50 leptokurtic مفرطح
-0.1 - -0.3 negatively skewed مائل نحو السلي	1.50 - 3.00 very leptokurtic مفرطح جداً
-0.3 - -1.0 very negatively skewed مائل جداً نحو السلي	>3.00 extremely leptokurtic مفرطح للغاية

Inclusive graphic mean size: يشمل قيم المعدل على المنحني البياني

Inclusive graphic standard deviation: يشمل قيم معامل الفرز

Inclusive graphic sekwness: يشمل قيم معامل الالتواء

Inclusive graphic kurtosis: يشمل قيم معامل التفرطح.

تحديد تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة المدروسة:

تم تحديد تراكيز عنصري النيكل والكاديوم في الرسوبيات الشاطئية الحديثة في منطقة البسيط بعد تجفيف العينات عند درجة 105°C في فرن التجفيف لمدة 24 ساعة أو حتى ثبات الوزن (Heiri *et al.*, 2001). تم تهضم العينات المدروسة وفق الطرق المرجعية المتبعة عالمياً في مخابر الوكالة الدولية لهيئة الطاقة الذرية (IAEA, 2006) والتي تعتمد على معالجة العينات بواسطة حمض الآزوت وحمض كلور الماء (الماء الملكي) وحمض فلور الماء وحمض البور، حيث أخذ وزن 1g جاف من العينات المدروسة ووضعت في عبوات من البولي إيثيلين ثم أضيف إليها الأحماض وتركت لمدة ساعة بدرجة حرارة الغرفة وتم إغلاق عبوات البولي إيثيلين (إغلاق غير كامل) ومن ثم وضعت في حمام مائي حتى تمام عملية التهضم. تم تبريد العينات بعد ذلك إلى درجة حرارة الغرفة ومددت بالماء المقطر إلى الحجم المطلوب ليتثنى قياسها وفق الشروط التحليلية الموضحة في الجدولين (3) و (4).

الجدول (4): يمثل الشروط الآلية المعتمدة لتحديد عنصر النيكل وفق تقانة باللهب:

العنصر المدروس	نوع المصباح	طول الموجة (nm)	شدة تيار المصباح (mA)	فتحة الشق (nm)	نوع اللهب
Ni	HCL	228.8	4	0.2	هواء-استلين

الجدول(5): يمثل الشروط الحرارية المستخدمة لتحديد عنصر الكاديوم وفق تقانة التذرية الكهرو حرارية:

العنصر	المرحلة	درجة الحرارة (مئوية)	زمن التسخين (S)	سرعة تدفق الغاز (L/min)	وقف تدفق الغاز
Cd	تجفيف	120	10	3	
	ترميد	250	5	3	
	تذرية	1800	2	0	Gas Stop*
	تنظيف	1800	2	3	

* تدفق الغاز معدوم

تم إجراء قياسات الامتصاصية باستخدام جهاز التحليل بطيف الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometer: AAS) موديل Varian 220، وقد سمحت التراكيز المرتفعة لعنصر النيكل باستخدام تقانة التذرية باللهب (Flame- ASS) هواء - استلين، فيما استخدمت تقانة التذرية الكهرو حرارية (ETA-ASS) في تحديد نزر عنصر الكاديوم، حيث تم تحضير سلسلة محاليل عيارية لكل عنصر (Ni و Cd) من المحلول الحاوي على نترات العنصر المدروس وبتراكيز 1000ppm ماركة Merck وأجريت القياسات ضمن المجالات الخطية لمنحنيات معايرة كل من سلسلة المحاليل العيارية، حيث تم تحديد التراكيز في العينات المدروسة ضمن المجال الخطي لمنحني المحاليل العيارية مع الأخذ بعين الاعتبار معامل التمديد عند حساب التراكيز في حال تم تمديد العينات ذات التراكيز المرتفعة وذلك حسب الحاجة لأن هذا الأمر يختلف من عينة لأخرى.

النتائج والمناقشة:

. نتائج الفرز الحبيبي للعينات الرسوبية المدروسة:

أظهرت نتائج المعاملات الإحصائية الترسيبية اختلافاً في القيم حسب المواقع والفصول حيث تراوحت قيم معامل التشتت (Df) في المنطقة المغلقة بين -0.71 في ST4 في فصل الخريف و 1.78 في المحطة ST5 في فصل الصيف في محطات الموقع المغلق كما هو مبين في الجدول (6). في حين كانت قيم هذا المعامل بين 0.09 في St8 و 2.40 في خريف St9 في محطات الموقع المفتوح كما هو مبين في الجدول (7) . حيث أعطت الاختلافات في قيم هذا المعامل معلومات واضحة عن طاقة الوسط حيث كانت عالية في المنطقة المفتوحة مقارنة مع المنطقة المغلقة التي كانت فيها منخفضة جداً وأقل عرضة للتيارات البحرية (Passeg, 1964).

تبين نتائج هذه الدراسة اختلاف قيم معامل الفرز للعينات بين 0.69 في المحطة ST4، والقيمة 2 في المحطة ST2 خلال فصل الصيف في محطات الموقع المغلق كما هو مبين في الجدول (6). في حين كانت قيم هذا المعامل بين 0.23 في صيف المحطة St7 و 1.65 في خريف المحطة St8 من محطات الموقع المفتوح كما هو مبين في الجدول (7). حيث كانت قيم الفرز متزاوجة بين الفرز المعتدل والمعتدل الجيد في الغالب أي أن طاقة الوسط متوسطة، أما عند القيم العليا (2) فتدل على أنها ذات فرز سيء وقليل للرسوبيات أثناء عملية النقل والترسيب.

يبين الجدول (6) سيطرة القيم السالبة لمعامل الالتواء بمطلقها حيث تراوحت القيم بين -0.09 في المحطة ST2 و -0.50 في المحطة ST4 في فصل الربيع في محطات الموقع المغلق، في حين كانت قيم هذا المعامل بين -0.22 و -0.76 في محطات الموقع المفتوح كما هو مبين في الجدول (7). يعطي الاختلاف الكبير لقيم هذا المعامل دليلاً واضحاً على التوزيع المتجانس لكل من الرسوبيات الناعمة والخشنة في العينات المدروسة.

تراوحت قيم معامل التفرطح في محطات الموقع المغلق بين 0.84 في المحطة St1 في الشتاء و 1.17 في المحطة ST2 في الربيع كما هو مبين في الجدول (6)، في كانت قيم هذا المعامل بين 0.86 و 1.90 في محطات الموقع المفتوح الجدول (7). تشير نتائج هذا المعامل إلى شكل منحنى توزع الحبيبات تراوح بين مفرطح، متوسط التفرطح ومسطح وبالتالي الجزء الأوسط أفضل فرزاً من الأطراف.

تشير قيم معامل الوسيط البياني إلى اختلاف نوعية الرسوبيات بين متوسطة وناعمة، حيث لوحظ سمة عامة لرسوبيات الموقع المغلق الجدول (6) بين عينات رملية طينية أي حاوية إضافة للرمل (sand) نسب من الطمي (silt) والغضار (clay) التي تشكل مجموعها الطين (mud)، مقارنة مع عينات الموقع المفتوح التي سادت فيها عينات رملية متوسطة بالمطلق الجدول (7).

تفسير بعض الاختصارات الواردة في الجدولين التاليين :

(دليل الاختصارات):

C: غضار - CS: رمال خشنة - MS: رمال متوسطة - Csi: سلت خشن - FS: رمال ناعمة - VCS: رمال خشنة جدا - VFS: رمال ناعمة جدا - G: حصى - EPS: فرز سيئ للغاية - MWS: فرز معتدل جيد - MS: فرز معتدل - PS: فرز سيئ - WS: فرز جيد - VPS_k: مائل جداً نحو الإيجابي - NS_k: مائل نحو السلبي - Sy: شبه متمائل إلى متمائل تماماً - VNS_k: مائل جداً نحو السلبي - PKg: مسطح - MKg: متوسط التفرطح - LKg: مفرطح - VPKg: مسطح جدا - VLKg: مفرطح جدا

Sandy silt: طين رملي، Siltly sand: رمل طيني، sand: رمل، mud: طمي

الجدول (6): يمثل التغيرات الفصلية للتركيب الحبيبي للرسوبيات البحرية الشاطئية في المنطقة المغلقة خلال الفترة الممتدة بين خريف 2013 وصيف 2014:

Sample name	sesone	Sediment Type	Grave 1%	Sand %	Silt %	Clay %	Median	Mean (Mz)	Sorting (σ_1)	Skewness (S_k)	Kurtosis (k_G)
St1	خريف	Sandy silt	0.35	30.98	45.34	23.31	1.13 PS	1.03 MS	0.81 Ms	-0.28 NS_k	0.97 MKg
	شّاء	Sand	0.51	75.28	24.20	-	0.88 MS	0.80 CS	0.66 MWS	-0.26 NS_k	0.84 PKg
	ربيع	sand	2.58	74.61	22.80	-	0.42 WS	0.24 CS	0.84 MS	-0.38 VNS_k	0.97 MKg
	صيف	sand	3.64	72.43	23.92	-	0.27 VWS	0.09 CS	0.91 MS	-0.32 VNS_k	0.85 PKg
St2	خريف	Sandy silt	0.58	30.24	44.68	24.48	1.22 PS	1.06 MS	0.92Ms	-0.35 VNS_k	0.98 MKg
	شّاء	sand	0.82	60.72	38.45	-	1.65 PS	1.54 MS	1.09 PS	-0.22 NS_k	0.86 PKg
	ربيع	sand	2.14	82.81	13.66	1.27	2.74 VPs	2.40 FS	2 PS	-0.09 NS_k	1.17
	صيف	sand	2.63	74.20	23.16	-	0.37 WS	0.20 CS	0.83 Ms	-0.36 VNS_k	0.95 MKg
St3	خريف	Siltly sand	3.82	61.34	33.99	-	0.09 VWS	-0.23 VCS	1.06 PS	-0.50 VNS_k	0.99 MKg
	شّاء	mud	0.26	14.14	55.94	29.64	3.20 VPs	2.84 FS	1.16 PS	-0.54 VNS_k	1.03 MKg
	ربيع	sand	1.94	88.73	9.33	-	0.77 MS	0.65 CS	0.83 Ms	-0.30 VNS_k	1.01 MKg
	صيف	sand	2.54	73.04	21.87	-	0.36 WS	0.18 CS	0.83 Ms	-0.36 VNS_k	0.94 MKg
St4	خريف	sand	6.73	73.76	19.50	-	0.37 WS	-0.71 VCS	1.22 PS	-0.45 VNS_k	0.87 PKg
	شّاء	Siltly sand	1.65	58.98	23.76	15.61	1.34 PS	1.57 MS	1.06 PS	-0.22 NS_k	0.89 PKg
	ربيع	sand	1.87	86.98	11.15	-	0.67 MWs	-0.23 VCS	1.09 PS	-0.50 VNS_k	0.99 MKg
	صيف	sand	0.32	72.06	27.60	-	1.40 PS	1.29 MS	0.69 MWS	-0.29 NS_k	0.91 MKg
St5	خريف	Siltly sand	2.76	66.65	23.90	6.69	1.87 PS	1.23 MS	0.98 Ms	-0.33 VNS_k	0.88 PKg
	شّاء	Siltly sand	1.15	72.21	26.63	-	0.94 MS	0.85 CS	0.80 Ms	-0.28 NS_k	1.01 MKg
	ربيع	sand	1.87	84.23	13.9	-	1.26 PS	1.12 MS	0.80 Ms	-0.33 VNS_k	0.98 MKg
	صيف	sand	3.01	79.62	17.37	-	1.65 PS	1.78 MS	1.05 PS	-0.32 VNS_k	0.85 PKg

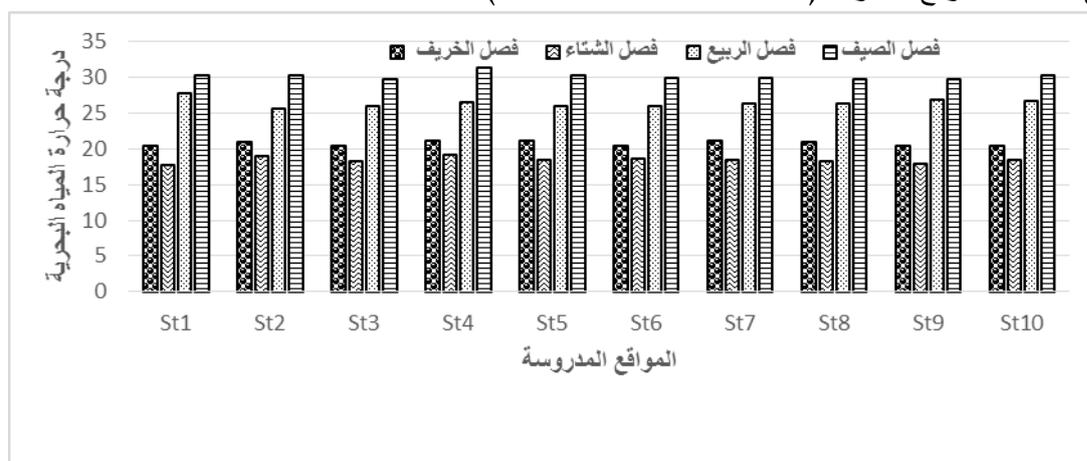
الجدول (7): يمثل التغيرات الفصلية للتركيب الحبيبي للرسوبيات البحرية الشاطئية في المنطقة المفتوحة خلال الفترة الممتدة بين خريف 2013 وصيف 2014:

Sample name	sesone	Sediment Type	Gravel %	Sand %	Silt %	Clay %	Median	Mean (Mz)	Sorting (σ 1)	Skewness (S_k)	Kurtosis (k_G)
ST6	خريف	sand	2.55	87.3 3	19.4 8	-	1.40 PS	1.13 MS	0.97 Ms	-0.53 VNS _k	0.87 PK _g
	شتاء	sand	1.67	88.9	9.43	-	0.65 MW _s	0.76 CS	1.09 PS	-0.22 NS _k	0.98 MK _g
	ربيع	sand	4.7	89.9 0	5.4	-	0.34 VWS	1.09 MS	0.98 Ms	-0.33 VNS _k	1.02 MK _g
	صيف	sand	3.09	77.8 9	19.0 2	-	0.34 VWS	1.13 MS	1.09 PS	-0.54 VNS _k	1.11 MK _g
ST7	خريف	sand	3.45	94.8	1.75	-	1.9 PS	0.98 CS	0.88 Ms	-0.76 VNS _k	0.90 MK _g
	شتاء	sand	2.54	73.0 4	21.8 7	-	0.67 MW _s	0.09 CS	0.95 Ms	-0.33 VNS _k	0.98 MK _g
	ربيع	sand	2.63	74.2 0	23.1 6	-	0.44 WS	1.09 CS	1.09 PS	-0.54 VNS _k	0.88 PK _g
	صيف	sand	3.56	90.9 8	5.46	-	0.23 VWS	0.24 CS	1.1 PS	-0.65 VNS _k	1.03 MK _g
ST8	خريف	sand	1.23	89.0 5	9.72	-	1.65 PS	0.54 CS	0.97 Ms	-0.33 VNS _k	0.99 MK _g
	شتاء	sand	8.90	77.9 8	13.1 2	-	1.13 PS	0.09 CS	0.88 Ms	-0.34 VNS _k	0.86 PK _g
	ربيع	sand	1.87	88.9 6	9.17	-	1.24 PS	1.11 MS	0.85 Ms	-0.53 VNS _k	1.12 LK _g
	صيف	sand	4.67	79.6 5	15.8 6	-	1.09 PS	2.40 FS	1.09 PS	-0.22 NS _k	1.19 LK _g
ST9	خريف	sand	6.89	78.9 8	14.1 3	-	1.45 PS	1.24 MS	0.56 MWS	0.44 - VNS _k	0.98 MK _g
	شتاء	sand	4.87	91.9 8	3.15	-	0.98 MS	1.13 MS	0.67 MWS	0.26 NS _k -	0.87 PK _g
	ربيع	sand	3.09	86.9 8	9.93	-	0.88 MS	0.98 CS	0.93 Ms	-0.33 VNS _k	1.0 MK _g
	صيف	sand	3.98	77.9 3	18.0 9	-	1.09 PS	0.99 CS	1.09 PS	-0.38 VNS _k	1.10 MK _g
ST10	خريف	sand	7.65	84.7 8	7.57	-	1.13 PS	1.24 MS	1.0 Ms	-0.23 NS _k	1.9 MK _g
	شتاء	sand	3.89	91.7 6	4.35	-	0.67 MW _s	1.33 MS	0.96 Ms	-0.53 VNS _k	0.97 MK _g
	ربيع	sand	5.90	88.6 7	5.43	-	1.67 PS	1.15 MS	0.98 Ms	-0.32 VNS _k	0.95 MK _g
	صيف	sand	9.07	67.9 8	22.9 5	-	1.11 PS	1.09 MS	0.87 Ms	-0.31 VNS _k	0.98 MK _g

نتائج قياسات العوامل الهيدروكيميائية:

1. درجة حرارة المياه البحرية:

تراوحت درجات حرارة المياه البحرية المقاسة خلال فترة البحث بين 17.8°C و 31.4°C ، حيث سجلت أعلى قيمة في المحطة St4 في فصل الصيف وأدنى قيمة في فصل الشتاء في المحطة St1 كما هو مبين في الشكل (1). تشابهت تغيرات درجات الحرارة في المواقع المدروسة خلال الطلعة البحرية الواحدة (الفصل)، وكانت متقاربة بين المحطات المدروسة، يعزى ذلك إلى القرب والبعد من الشاطئ من جهة، وإلى مدى التأثير بحركة الكتل المائية واتجاهها من جهة أخرى. بشكل عام، لوحظ ارتفاع درجات الحرارة في محطات المواقع المغلقة (St1, St2, St3, St4 & St5) مقارنة مع محطات المواقع المفتوحة (St6, St7, St8, St9 & St10).

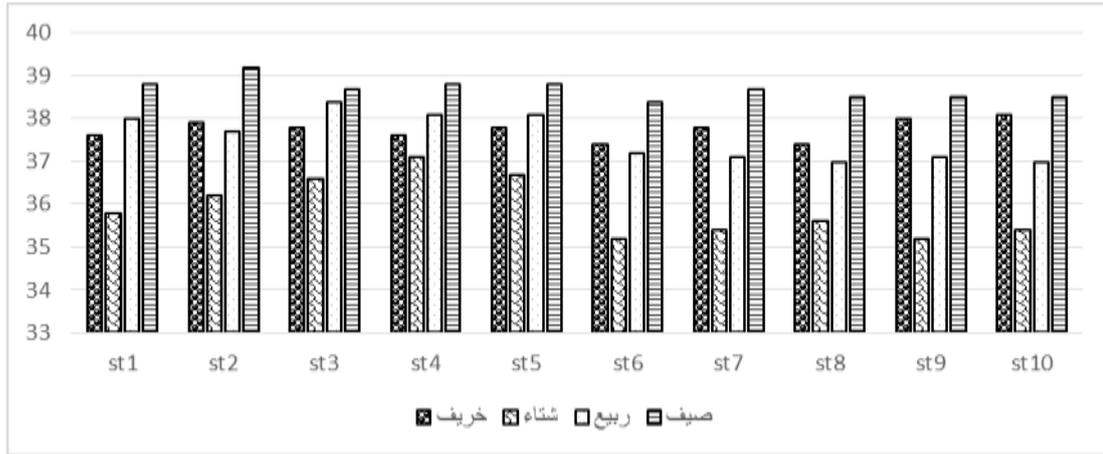


الشكل (1): يمثل التغيرات الفصلية لدرجة حرارة المياه البحرية خلال فترة الدراسة (خريف 2013 و صيف 2014)

ملوحة المياه البحرية:

لوحظ بشكل عام انخفاض درجة الملوحة في فصلي الخريف والشتاء مقارنة مع الربيع والصيف، ويعود ذلك إلى الهطولات المطرية وكمية الاشعاعات الشمسية المختلفة بين الفصول. سجلت أعلى القيم في فصل الصيف (39.2%) وذلك بسبب ارتفاع درجات الحرارة وزيادة معدلات تبخر المياه وقلة المدخلات المائية، في حين سجلت أقل القيم في فصل الشتاء (35.2%) مترافقة مع انخفاض درجة الحرارة.

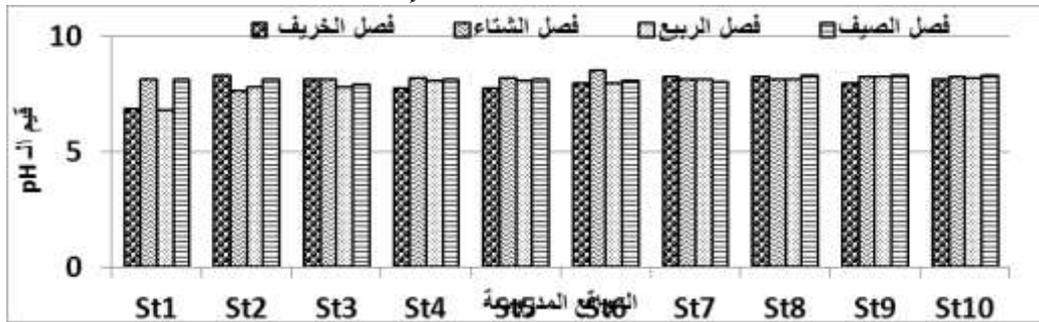
تأثرت ملوحة المياه بجغرافية المواقع المدروسة، حيث ارتفعت الملوحة في محطات المواقع المغلقة في كافة الفصول مقارنة مع محطات المواقع المفتوحة كما هو مبين في الشكل (2)، وهذا يعود إلى اختلاف حركة الكتل المائية والاختلاط مع المياه البحرية.



الشكل (2): يمثل التغيرات الفصلية لقيم ملوحة المياه البحرية خلال فترة الدراسة (خريف 2013 و صيف 2014):

قيم pH المياه البحرية:

بشكل عام لوحظ تقارب قيم الـ pH بين محطات المواقع المفتوحة خلال فصول الدراسة مقارنة مع محطات المنطقة المغلقة (الشكل 3). تراوحت قيم الـ pH خلال فترة الدراسة بين 6.85 و 8.29، حيث سجلت أعلى قيمة في المحطة St10 في فصل الصيف وأخفض قيمة في فصل الخريف في المحطة St1 كما هو واضح في الشكل (3). لعبت نوعية الملوثات (صرف صحي)، النشاطات البشرية المختلفة واختلاف المعدلات الفصلية للهطولات المطرية وتغير درجات الحرارة في الاختلافات الواضحة لقيم الـ pH بين محطات المواقع المغلقة والمفتوحة علماً أن مجال الـ pH في كافة المناطق طبيعي ولا يوجد اختلاف بمعنى الاختلاف وإنما تتراوح ضمن المجال الطبيعي.



الشكل (3): يمثل التغيرات الفصلية لدرجات الحموضة (pH) للمياه البحرية خلال فترة الدراسة (خريف 2013 و صيف 2014)

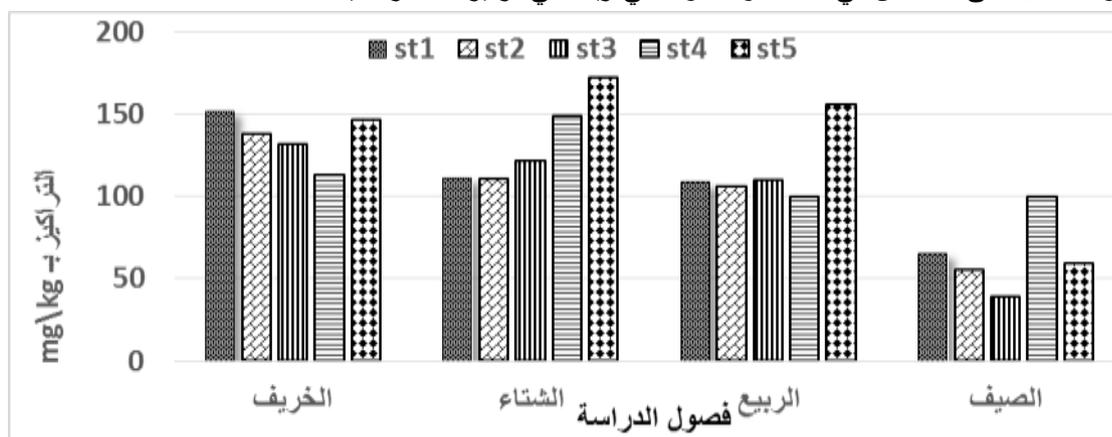
تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة المدروسة في الرسوبيات السطحية البحرية:

تراكيز النيكل (Ni):

تراوحت قيم تراكيز النيكل بين 38.85mg/kg و 172.3mg/kg، حيث سجلت أعلى قيمة في المحطة St5 في فصل الشتاء وأخفض قيمة في المحطة St3 في فصل الصيف. لوحظ انخفاض تراكيز النيكل في محطات الموقع المغلق في فصل الصيف مقارنة مع الفصول الأخرى (الشكل 4) من جهة، وارتفاع التراكيز في المحطات St1, St2 & St5 في فصول الخريف والربيع والشتاء من جهة أخرى (الشكل 4) يمكن أن يعزى سبب الاختلافات الفصلية في التراكيز إلى حركة الكتل المائية وما تسببه في تغير ترتيب العمود الرسوبي من جهة، وإلى اختلاف المعاملات

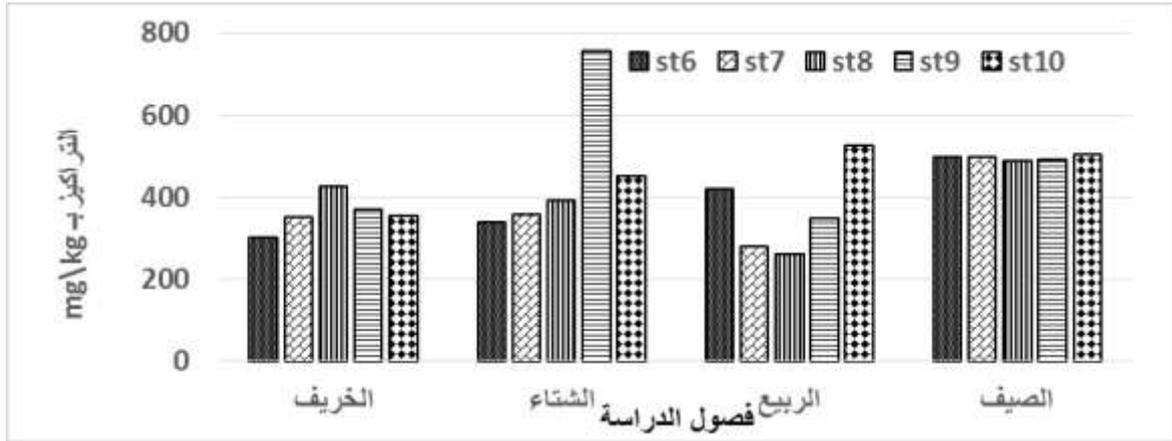
الجيولوجية المدروسة، حيث تراوحت قيم معامل الفرز للعينات بين 0.69 في المحطة ST4، والقيمة 2 في المحطة ST2 خلال فصل الصيف في محطات الموقع المغلق كما هو مبين في الجدول (6). في حين تراوحت قيم هذا المعامل بين 0.23 في صيف المحطة St7 و 1.65 في فصل الخريف في المحطة St8 من محطات الموقع المفتوح كما هو مبين في الجدول (7). والفرز يصنف بين فرز جيد وفرز سيء مما يدل على أن طاقة الوسط منخفضة نسبياً وبالتالي قلة في حركة التيارات المائية والنقل المرتبط بتزايد تراكيز المحتوى المعدني من النيكل، أما المحطات St1, St2 & St5 في فصول الخريف والربيع والشتاء التي أعطت قيم عالية لتراكيز النيكل يفسر السبب بتناقص حجم الحبة وبالتالي ازدياد السطح النوعي من جهة، مما يزيد من عملية ادمصاص عنصر النيكل على سطوح الحبيبات من جهة أخرى وكذلك هناك أسباب أخرى تساهم في زيادة ترسيب النيكل في الرسوبيات Sue *et al.*, (2012).

إضافة إلى أنه توصف رسوبيات المحطة St5 بأنها رمال متوسطة ذات فرز جيد مائل جداً نحو السلبي متوسط التقروح وكلها تدل على انخفاض في طاقة الوسط وبالتالي زيادة في تركيز عنصر النيكل.



الشكل (4): يمثل تراكيز عنصر النيكل (Ni) في الموقع الأول المغلق.

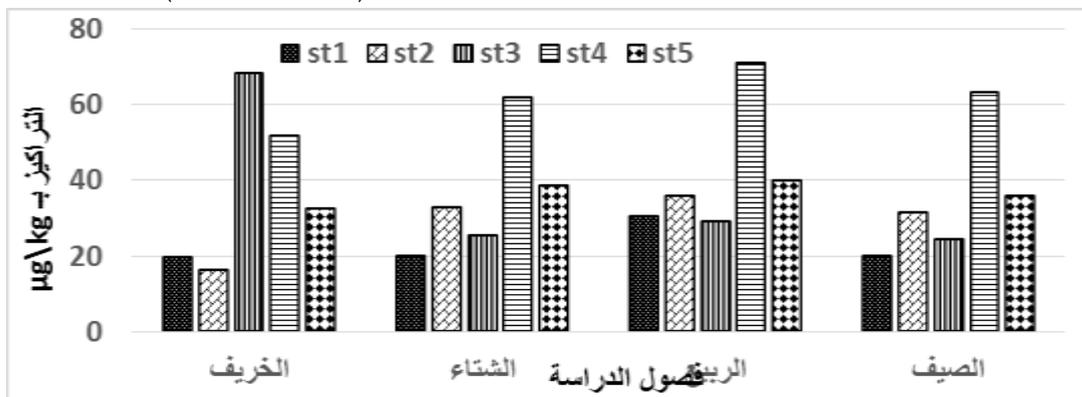
تشابهت تراكيز النيكل في محطات الموقع المفتوح في فصل الصيف مقارنة مع الفصول الأخرى (الشكل 5) نتيجة لارتفاع درجة الحرارة، وضعف حركة الكتل المائية، حيث سجلت أعلى القيم في فصل الصيف في كافة المحطات، في حين كان هناك اختلافات فصلية ومكانية للتراكيز بين المحطات المدروسة في بقية فصول الدراسة ويمكن أن يعزى ذلك إلى الاختلافات في نوعية الرسوبيات حيث كانت غالبية العينات ذات رمال متوسطة، خشنة وخشنة جداً وكان الفرز جيد إلى سيء ومعامل التقروح كان في غالبية العينات متوسط التقروح، الأمر الذي يدل على أن الجزء الأوسط أفضل فرزاً من الأطراف، مجمل هذه النتائج أعطت أن طاقة الوسط متوسطة الأثر و الحجم الحبيبي مرتفع مقارنة مع عينات الموقع المغلق مما يقلل السطح النوعي ويقلل بذلك ادمصاص العناصر الثقيلة.



الشكل (5): يمثل تراكيز عنصر النيكل (Ni) في الموقع الثاني المفتوح.

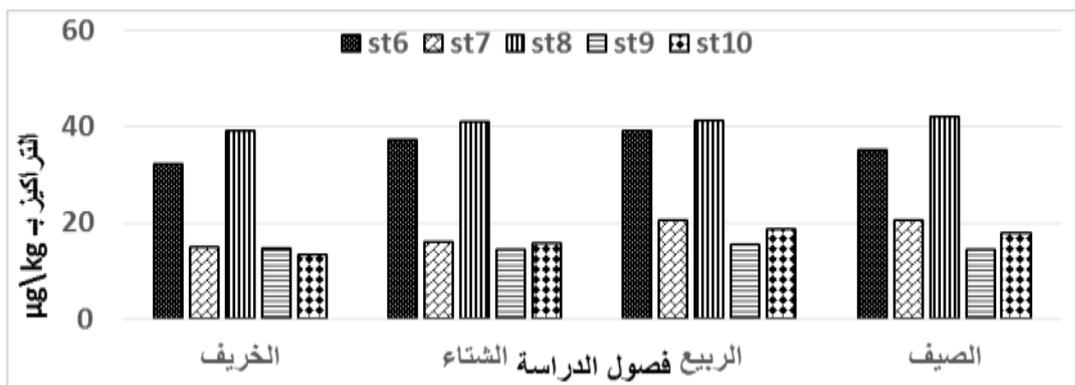
تراكيز الكاديوم (Cd):

تراوحت قيم تراكيز الكاديوم بين $16.55 - 71.3 \mu\text{g/kg}$ كانت أعلى قيمة في المحطة St4 في فصل الربيع وأخفض قيمة في المحطة St2 في فصل الخريف (الشكل 6). أعطت المحطة St4 أعلى قيمة لتراكيز الكاديوم في أغلب الفصول وكانت نتائج المعاملات الترسيبية متقاربة فيها حيث كانت هيمنة الرمال الخشنة والمتوسطة والفرز جيد ، ومعامل التفرطح أعطى تفرطح مائل للسلبى ومسطح وبالتالي لم يكن لطاقة الوسط وحجم الحبة تأثير كبير في زيادة تراكيز الكاديوم التي يمكن أن تفسر بأن الكاديوم من العناصر البطيئة الصعبة الانحلال بالماء في المياه وتكون بشكل أكاسيد مستقرة بالرسوبيات لذا ارتفعت قيمة تراكيزها (senat.fr, 2001).



الشكل (6): يمثل تراكيز عنصر الكاديوم (Cd) في الموقع المغلق.

تراوحت قيم تراكيز الكاديوم في محطات الموقع المفتوح بين $13.3 \mu\text{g/kg}$ و $42.0 \mu\text{g/kg}$ ، حيث النتائج أن أعلى قيمة كانت في المحطة St8 في فصل الصيف وأخفض قيمة في المحطة St10 في فصل الخريف (الشكل 7). تشابهت تراكيز الكاديوم في محطات الموقع المفتوح في كافة الفصول مقارنة بالمحطات كافة (الشكل 7)، و كان هناك اختلافات مكانية واضحة في المحطتين St6 و st8 مائلة للارتفاع في كافة الفصول وصنفت رسوبيات المحطتين بأنها رمال متوسطة السطح النوعي فيها كبير نسبياً وبالتالي ادمصاص الكاديوم مرتفع، وكان الفرز معتدل في غالبية عينات المحطتين وبالتالي طاقة الوسط مائلة للارتفاع وحركة التيارات مقبولة ومرتبطة بزيادة تراكيز الكاديوم



الشكل (7): يمثل تراكيز عنصر الكاديوم (Cd) في الموقع المفتوح.

الاستنتاجات والتوصيات:

- أظهرت النتائج ارتفاع تراكيز كل من النيكل والكاديوم في المناطق المغلقة مقارنة مع المفتوحة.
- لعبت طبيعة ونوعية الرسوبيات دوراً هاماً في تغير قيم تراكيز العناصر المعدنية المدروسة.
- بينت النتائج اختلاف طبيعة الرسوبيات بين المنطقة المفتوحة والمنطقة المغلقة، حيث كانت رملية متوسطة و رملية ناعمة مع بعض الطمي على التوالي.
- يمكن الاعتماد على تحديد تراكيز العناصر الثقيلة النزر في الرسوبيات كمؤشر لجودة ونوعية المياه ونوع الأنشطة البشرية في المنطقة المدروسة.
- أعطت قيم المعاملات الإحصائية معلومات عن ميكانيكية المنطقتين حيث دلت في المنطقة المفتوحة معاملات الفرز والتشتت والتفرطح أن طاقة الوسط مرتفعة مما يدل على وجود تيارات بحرية، في حين كانت طاقة الوسط في المنطقة المغلقة متوسطة إلى ضعيفة دليل على انعدام التيارات البحرية.
- دلت طاقة الوسط في المنطقة المفتوحة على أن مصدر الرسوبيات من مكان بعيد عن الموقع، في حين أن رسوبيات المنطقة المغلقة محلي.

التوصيات

- الاستمرار بمثل هذه الدراسات على كامل الشاطئ السوري لما لها من أهمية كبيرة في تحديد نوعية الملوثات الخطيرة على البيئة بشكل عام وعلى الانسان بشكل خاص.
- الاعتماد على الفرز الحبيبي للرسوبيات و الاستفادة من المعاملات الاحصائية الترسيبية المتعلقة بها لما لذلك من أثر في تحديد طاقة الوسط من جهة، وتقييم مصدر الملوثات والعوامل المؤثرة عليها من جهة أخرى

المراجع:

1. MUDGAL, V.; NIDHI, M.; ANURAG, M.; SINGH, R.P.; SANJAY, *Effect of Toxic Metals on Human Health*. . The Open Nutraceuticals Journal, Vol. 3, 2010 , 94 -99.
2. ANTHONY, J. H.; MAC, A. and ELLIOT, P. *Egyptian Red Sea Coastal and Marine Resources Management Project Preliminary Risk Assessment Report*. Vol. 4, 1997. 352-365.

3. BELÉN, R.; PAULA A.I.; ANA, M. B.; IVÁN, L.; KAIS, J. M.; DANIEL, R and FEDERICO,V. *Factors Controlling the Incorporation of Trace Metals to Coastal Marine Sediments: Cases of Study in the Galician Rías Baixas (NW Spain)*. Relevant Perspectives in Global Environmental Change, Dr. Julius Agboola (Ed.). 2011. ISBN : 978-953-307-709-3.
4. GISBERT, C.; ROS, R.; DE HARO, A.; WALKER, D.J.; PILAR BERNAL, M.; SERRANO, R. and AVINO, J.N. *A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation..*BiochemBiophys Res Commun, Vol. 303, no 2 ,2003.,440 – 445.
5. KAISER, M.F.; ABOULELA, H.A.; EL-SEREHY H.A.; EZZ EL-DIN, H. *Heavy Metals Contamination of a Mediterranean Coastal Ecosystem, Eastern Nile Delta, Egypt*. International Perspectives on Global Environmental Change, Dr. Stephen Young (Ed.), 2006. ISBN: 978-953-307-815-1.
6. KRISHNA, P.V.; JYOTHIRMAYI, V.; MADHUSUDHANA, K. *Human health risk assessment of heavy metal accumulation through fish consumption, from Machilipatnam Coast, Andhra Pradesh*. International Research Journal of Public and Environmental Health, India. Vol.1 no 5, 2014,121-125.
7. KUT, D.; TOPCUOĞLU, S.; ESEN, N.; KÜÇÜKCEZGIN, R. And GÜVEN, K.C. *Trace Metals in Marine Algae and Sediment Samples from the Bosphorus*. Water, Air, Soil Pollution. New Zealand journal of Geology and Geophysics. Vol.118, 2000, 27-33.
8. LANGHER, S.B. *The biogeochemical cycling of trace elements in water*. Amer. Soc. Limnol. Oceanography. Vol.37 no 2, 1992, 529–548.
9. MISHRA, A.; SK, S. *Heavy Metal Toxicity: A Blind Evil*. J Forensic Res India. New Zealand journal of Geology and Geophysics Vol.5. No 2. 2014.
10. MORILLO, J.; USERO, J. And GRACIA, I. *Biomonitoring of Trace Metals in a Mine-Polluted Estuarine System (Spain)*. Chemosphere. Vol. 58, 2005,1421-1430.
11. PRADYOT, P. A. *Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances; Van Nostrand Reinhold Publishers: New York*. Vol.11, 1992, 499–508.
12. SELINUS, O. ; ALLOWAY, B. ; CENTENO, J. A. ; FINKELMAN, R. B. ; FUGE, R., ; LINDH, U. ; SMEDLEY, P. *Essentials of Medical Geology, impacts of the natural environment on public Health*. journal of sedimentary petrology .Vol. 144, 2005, 890-891.
13. TAIWO, I. E. ; HENRY, A. N. ; IMBUFE, A.P. ; ADETORO, O. O. *Heavy metal bioaccumulation and biomarkers of oxidative stress in the wild African tiger frog, Hoplobatrachus occipitalis*.African Journal of Environmental Science and Technology Nigeria, , Vol. 8 , 1, 2014 , 6-15.
14. ROBERTSA, L. T. *Cadmium and Phosphorous Fertilizers: The Issues and the Science* , International Plant Nutrition Institute, Norcross, GA, USA. Vol. 83, 2014 ,52 - 59
15. <http://www.chem.unep.ch.2002>.
16. WINDOM, H.L. *Contamination of the marine environment from land-based sources*. Marine Pollution Bull. Vol. 25 , 1992, 32–36.
17. HEIRI, O.; LOTTER ,A.F. ; LEMCKE, G. *Loss on ignitions a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results*. Journal of paleolimnology Netherlands. Vol. 25, 2001, 101-110.
18. POPPE, L.J.; ELIASON, A.H. AND HASTINGS, M.E. *A Visual Basic program to classify sediments based on gravel-sand-silt-clay ratios*. Computers & Geosciences. Vol. 29, 2003, 805-809.

19. POPPE, L.J.; ELIASON, A.H. AND HASTINGS, M.E. *A Visual Basic program to generate grain-size statistics and to extrapolate particle distributions.* Computers & Geosciences. Vol. 30, 2004, 791-795.

20. POPPE, L.J. and ELIASON, A.H. *A Visual Basic program to plot sediment grain-size data on ternary diagrams.* Computers and Geosciences. Vol. 34, 2008, 561-565.

21. PASSEGA. R. *Grain size representation by CM patterns as ageological tool.* New Zealand journal of Geology and Geophysics. Vol. 34 no. 4, 1964, 830 – 847.

22. SUE, T.M. VATILIA, L. SERGEY, L. *The effect of sediment grain size on heavy metal content.* journal of sedimentary petrology. Vol. 6 1, 2005, 43- 54.

23. <http://www.senat.fr/rap/100-261/100-26118.html>.

24. GEE, G.W. AND J.W. BAUDER. *Particle-size Analysis in Methods of Soil Analysis Part 1.* A. Klute (edi.), Soil Science Society of America Book Series 5, Madison, Wisconsin, USA. Pages 1986, page: .383-411