مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (19) العدد (6) 1997
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research – Basic Science Series Vol. (19) No (6) 1997

تحديد نذر بعض العناصر المعدنية الثقيلة في الرواسب البحرية على الساحل السوري المقابل لمدينة بانياس باستخدام تقانة البلازما المقرونة حثياً ICP-AES (II)

الدكتورة هاجر ناصر*
الدكتور خليل صهيوني**
الدكتور محمد الشحنة***

☐ الملخّص ☐

تم تحديد نذر بعض العناصر المعدنية الثقيلة مثل Pb,Sn,As,Cu,Zn,Ni,Co,Cr في عينات رواسب بحرية تم إعتيانها على طول الساحل السوري من شاطئ مدينة بانياس حيث مناطق تواجد المنشآت الصناعية مثل محطة توليد الطاقة الحرارية ومصفاة تكرير النفط وشركة نقل النفط ومن مصبات الصرف الصحي وأماكن أخرى غير ملوثة من شاطئ مدينة اللاذقية وذلك باستخدام تقانة الإصدار الطيفي بالبلازما المقرونة حثياً ICP-AES، وباستخدام نظام التحليل الإحصائي ستاتكرافيكس (Statgraphics) خاص بالكمبيوتر الشخصي PC. تشير النتائج الحاصلة إلى أن أكثر المصادر التي تساهم في طرح هذه الملوثات هي المنشآت الصناعية النفطية ومحطات توليد الطاقة ومصبات الصرف الصحي، ولكن بشكل عام ضمن المجال المسموح به دولياً.

* مدرسة في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.
** مدرس في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.
*** مدرس في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (19) العدد (6) 1997
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (19) No (6) 1997

Determination of the Trace some Heavy Metals in Marine Sediments from the Syrian Coast by Using Icp-aes Technology

Dr. Hajar NASER*
Dr. Khalil SAHYOUNI**
Dr. Mohamed SHAHNEH***

ABSTRACT

Analysis was made regarding the effect of heavy metals Pb,Sn,As,Cu,Zn,Ni,Co,Cr in samples of marine sediments taken from the coast of Banias where industrial plants are located like thermo-power generation plants. oil refinery and oil transport company, and from the sanitary sewerage discharges and other positions unplugged in Lattakia City using Atomic Emission Spectroscopy by Inductively Coupled Plasma ICP-AES Technology and using the statistical analysis of Statgraphics program for PC. The results suggest that the main source of pollution are the oil industrial plants power. generation station and sanitary wastes.

* Lecturer at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.
** Lecturer at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.
*** Lecturer at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

1- مقدمة:

إن التلوث هو كل تغير كمي أو كيفي في مكونات الكرة الأرضية يخل بتوازنها الطبيعي أو بشكل آخر هو تواجد العناصر والمركبات الكيميائية بكميات كافية مشكلة بذلك خطراً على الصحة والحياة لفترة قصيرة أو طويلة ويقصد بتلوث البيئة تلوث الهواء والماء والتربة.

هناك مصادر عديدة لتلوث البيئة نذكر منها الملوثات الصناعية – وسائل النقل (برية–جوية–بحرية) القمامة ومصادر الصرف الصحي[1]...الخ.

وباعتبار البحار هي المخزون الرئيسي لهذه الملوثات لذلك اهتم هذا العمل بدراسة تلوث الرواسب البحرية بالمعادن الثقيلة السامة لأنها من الملوثات الكيميائية الأكثر خطورة وذلك لإمكانيات استقلابها وتراكمها في أعضاء الأحياء المائية.

فبحسب التقارير الصادرة عن المنظمات الدولية F.A.O حول تلوث البحار وتأثير ذلك على المصادر الحيوية في الصيد والثروة السمكية (تعد العناصر التالية: الزرنيخ – الرصاص – التوتياء – الكروم... ملوثات للمياه والرواسب البحرية) من الملوثات الهامة للمياه والرواسب البحرية والتي لا يمكن تجاهلها فبحسب رأي الخبراء إن تلك المواد تشكل خطراً كبيراً على الصحة العامة لتراكمها المستمر غير المنقطع ولتواجدها بكميات كبيرة في الوسط البحري. حيث يؤدي عدد منها إلى حدوث أمراض عرفت بأسماء خاصة تبعاً للأعراض أو المكان الذي وجدت فيه أو اسم مكتشفها. فمرض Hoffs مثلاً ناتج عن التسمم بالزرنيخ ومرض زحل يعني التسمم بالرصاص وسنوضح في الجدول رقم (1) أهم الأعراض التي تسببها هذه العناصر ونسبها العادية والنسب المسموح بتواجدها.

جدول رقم (1) النسب العادية لهذه المعادن والنسب المسموح بتواجدها في التربة والطمي وتأثير ذلك على صحة الإنسان والكائنات الحية الأخرى[2]

المعدن	التركيز µg/gr نسبة عادية	التركيز µg/gr نسبة مسموح بها في التربة الجافة	النسبة المسموح بها في الطمي mg/kg	تأثيرها على الإنسان والكائنات الأخرى
Pb	20–0.1	100	100	فقر دم–شلل مفاصل–تعطل مخي (هذيان) ثم الموت
Sn	20–1	50	500	أمراض كبد والجملة العصبية المركزية
As	20–0.1	20	200	سرطان الجلد والرئة له خواص ماسخة (نسل غير سوي–مسمم خلوي)
Cu	20–1	100	1000	أمراض كبد وجملة عصبية مركزية سام جداً للسمك وحشائش الماء والفطور
Zn	50–3	300	3000	حمى وآلام عضلية–دوخة–سام للسمك وأنواع الحشائش
Ni	50–2	50	500	التهاب الأدمة–سرطان جيوب ورئة
Co	10–1	50	500	أخطار حمية وسام جداً بالنسبة للسمك
Cr	50–2	100	1000	تأثيره على الكبد والكلاوي–يعيق نمو الأعشاب–مركبات الكروم السداسية تعتبر

يتم تلوث البيئة المائية البحرية بهذه المعادن من مصادر مختلفة سواءً عن طريق مخلفات المنشآت الصناعية أم شبكات الصرف الصحي أو البواخر الوافدة والمغادرة من الموانئ المتواجدة على طول الشواطئ الساحلية. وتحدد المعادن الثقيلة سواء المنحل منها أم المترسب على شكل كربونات وكبريتات وسولفيدات أو القسم الآخر المدمص على سطح الرواسب العضوية والمعدنية بشكل نسبي[1] ولهذا السبب يجب أن تتم مراقبة تزايد كمية هذه المعادن الثقيلة في الرواسب التي تشكل المخزون النهائي لهذه الملوثات.

ما تجدر الإشارة إليه هو أن مثل هذه الدراسة أجريت في بلدان عديدة تقع على حوض البحر الأبيض المتوسط مثل مصر[3،4] وتركيا[5] واليونان[6]. كما أجريت على أحواض أخرى مثل البحر الأسود. مثل بلغاريا[7] وتركيا[8] وعلى البلطيق في ألمانيا[9،10].

تتسم عملية تحديد تراكيز هذه الملوثات بالسهولة في حال وجودها بكميات كبيرة لكنه في معظم الأحيان تتواجد بكميات صغيرة من مرتبة µg/gr لذلك لابد من تطبيق طرائق أكثر دقة تحدد لنا نذر هذه العناصر بأقل خطأ ممكن.

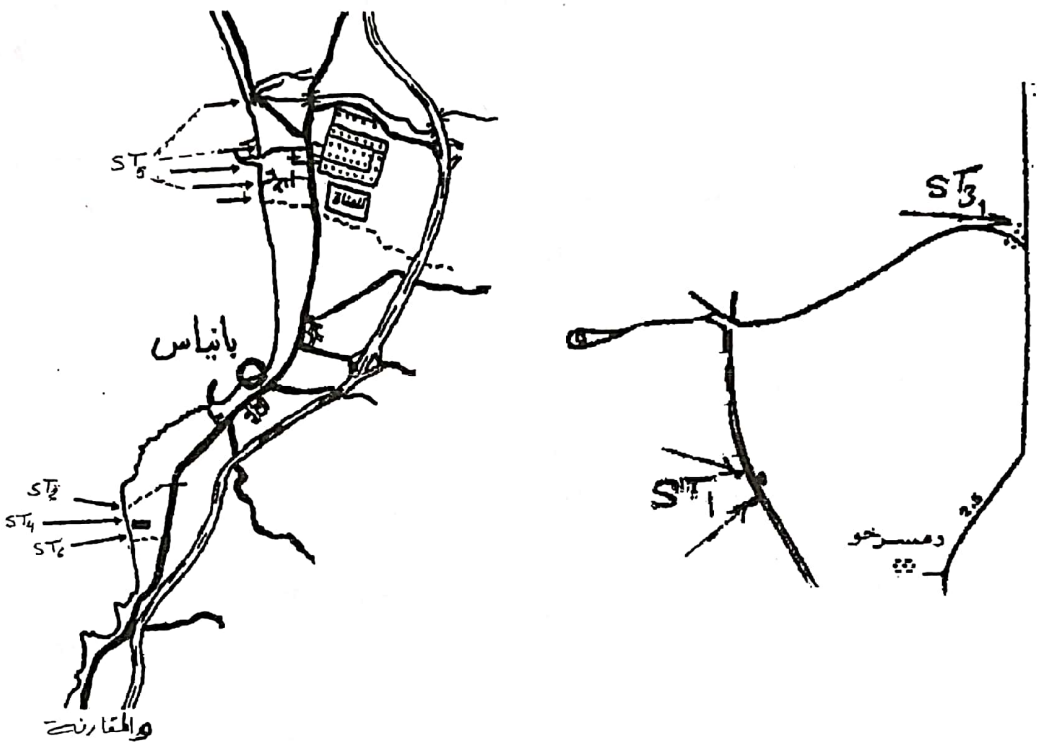
ومن أهم هذه الطرائق المتبعة تلك التي تعتمد على مطيافية الامتصاص والإصدار الذري[11،12]. وقد تستخدم مطيافية الإصدار الذري بالبلازما المقرونة حثياً ICP لتحديد آثار نذر المعادن الثقيلة حيث تعتبر هذه الطريقة من الطرائق الشائعة من أجل التحاليل العنصرية كيفياً وكمياً لما لها من نتائج جيدة لاسيما في تحليل العينات الترابية والرسوبية وذلك من أجل استقصاء تراكيز الملوثات المعدنية فيها.

الجزء التجريبي (العملي):

الاعتيان:

تتوزع مناطق الاعتيان على طول الساحل السوري المقابل لمدينة بانياس ضمن النطاقين الشاطئي والبحري الضحل حيث اختيرت محطات تشمل المراكز الصناعية مثل محطة توليد الطاقة وشركة النفط كما أخذت محطات أخرى للمقارنة من مدينة اللاذقية بعضها قريب من مصادر التلوث يقع بجوار الصرف الصحي (أفاميا) وبعضها الآخر بعيد عن مصادر التلوث (مينا البيضا).

جمعت العينات والبالغ عددها /30/ عينة من محطات الدراسة الست السابقة الذكر حيث توزعت في خمس نقاط مختلفة في أبعادها وأعماقها لكل محطة تراوحت بين متر وأربعين متراً عمقا ثم أخذت متوسطات القيم لكل محطة على حدة. ويوضح الشكل والجدول التاليان مناطق الاعتيان.



الشكل (1) و(2) يظهران مناطق الاعتيان والمقارنة.

جدول (2) يبين المناطق المدروسة ورموزها المستخدمة في الدراسة.

منطقة الاعتيان	رمز المنطقة	النطاق البيئي
اللاذقية (أفاميا-مجارير)	ST_1	شاطئية
بانياس (المحطة الحرارية)	ST_2	شاطئية
اللاذقية (مينا البيضا)	ST_3	شاطئية
بانياس (المحطة الحرارية)	ST_4	شاطئية ضحلة
بانياس (شركة النفط)	ST_5	بحرية ضحلة
بانياس (المحطة الحرارية)	ST_6	بحرية ضحلة

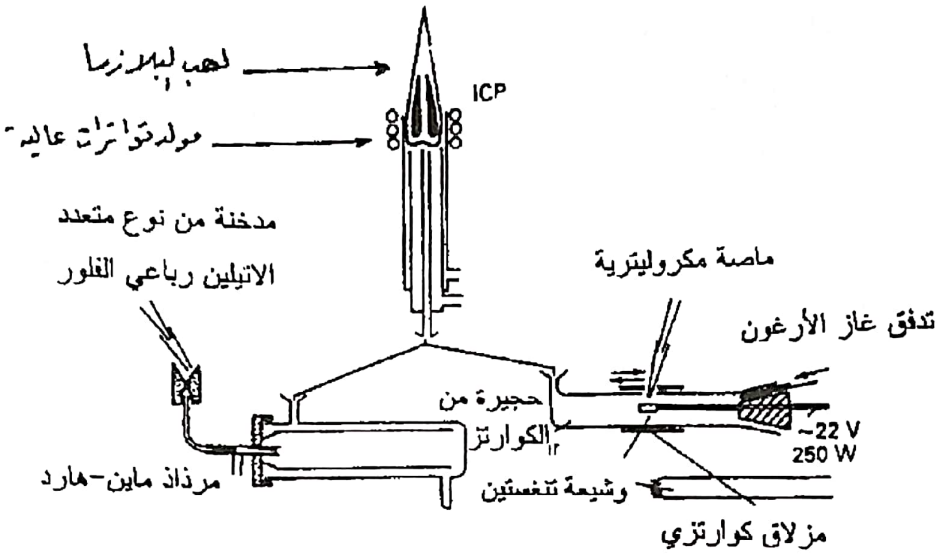
جمع وتحضير العينات:

تم جمع عينات الرواسب البحرية من المناطق المعتمدة للدراسة بطريقة يدوية بوساطة مقاشط بلاسيتكية بأبعاد وأعماق مختلفة ثم وضعت العينات في عبوات بلاستيكية (متعددة الايتيلين) Polyethleyn بعد غسلها بحمض الآزوت ثم بالماء المقطر[13]. أما تحضير العينات فكان على الشكل التالي: يؤخذ 1gr من العينة المطحونة والمارة من خلال Mesh 100 مش، وتخلط مع 3gr من فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2 في بوتقة من الزركونيوم. توضع العينة بعد خلطها في البوتقة ثم توضع في فرن درجة حرارته 450°C لمدة 45

min. ثم بعد ذلك توضع المادة المنصهرة في كأس ثم يضاف 72 ml من الماء المُؤين ثم تحرك حتى تمام لذوبان. يوضع 28 ml من 1:1 حمض كلور الماء حتى يكون المحلول صافيا للتحليل على جهاز البلازما (ICP-AES) وهو جهاز طيوف الإصدار الضوئي بالبلازما حثياً (14-15).

الجهاز المستخدم والشروط الآلية:

إن الجهاز المستخدم هو عبارة عن مطيافية الإصدار بالبلازما المقرونة حثياً (ICP-AES) والجهاز من نوع (ICP ARL 3410 Minintorch O.I.S) والشكل (3) يوضح مقطعاً عرضياً لهذا الجهاز(*).



شكل (3) مقطع عرضي لجهاز (ICP-AES) يساراً (ICP-ETV-AES) يميناً
(*) تمت القياسات في القطر الأردني على هذا الجهاز لعدم توفره في القطر.

يستخدم غاز الأرغون كغاز للبلازما شدة تيار هذا الغاز 0.3-10 L/min ومولد كوارتزي عالي التواتر 27 MHz وباستطاعة قدرها 2Kw وتصل درجة الحرارة في النفق من (6000-8000°K) وعرض الشق الطيفي (0.2-2 nm) واستطاعة الفك العادية من (0.02-0.03 Kw) ومرذاذ قاسٍ من نوع (A) موصول مع مضخة (T-200) شدة امتصاصها 0.8 ml/min[15].

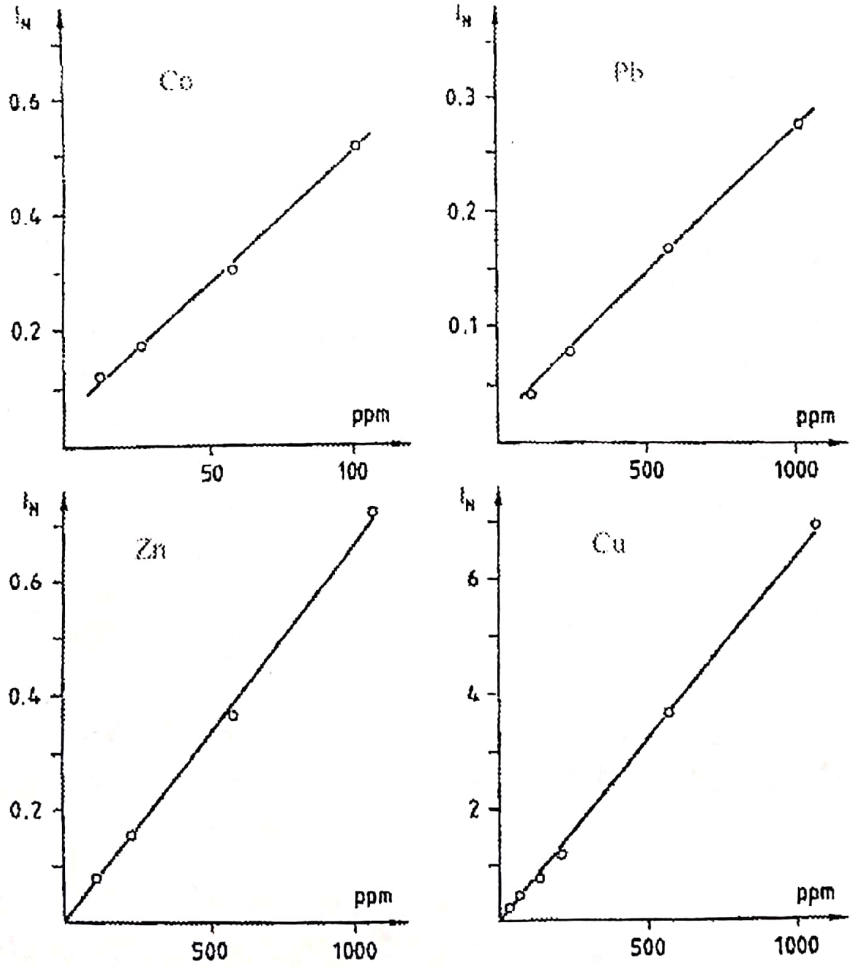
إن زمن تكامل الإشارة /10/ ثوان للعناصر المعدنية الثقيلة والجدول (3) يبين الخطوط الطيفية والعناصر.

جدول (3) يبين أهم شروط القياس المستخدمة

العنصر	Zn(I)	Pb(I)	Cu(I)	Ni(I)	Cr(II)	Co(I)	As(I)	Sn(I)
طول الموجة λ(nm)	213.9	283.31	324.75	341.47	267.72	350.23	197.20	198.3
حد الكشف أو القياس	0.5	6.5	0.009	0.07	0.007	0.2	0.05	0.05
زمن تكامل الإشارة (Sec)	10	10	10	10	10	10	10	10

(I) الخط الطيفي الذري، (II) الخط الطيفي الشاردي.

تسمح العلاقة ما بين شدة الإصدار والتركيز المقصود بتحديد هذه العناصر كما هو موضح بـبعض المنحنيات البيانية المرافقة.



شكل (4) المنحنيات البيانية الموضحة تبين المجال الخطي لبعض العناصر المدروسة.

نتائج العمل التجريبي:

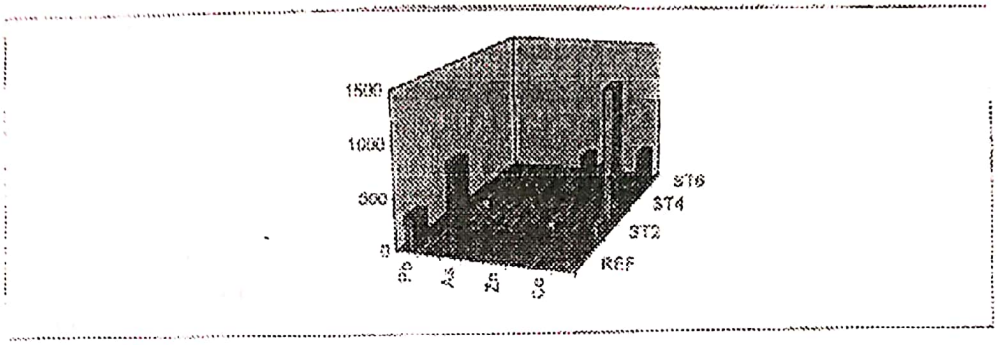
لقد تم قياس تراكيز المعادن الثقيلة (النذرة) (رصاص-قصدير-زرنيخ-نحاس-توتياء-نيكل-كوبالت-كروم) باستخدام جهاز الإصدار الذري بالبلازما المقرونة حثيا وتطبيق الشروط المذكورة سابقاً كانت متوسطات تراكيز هذه العناصر كما هي موضحة في الجدول التالي:

جدول (4) يبين تركيز العناصر المعدنية النذرة في المحطات المدروسة مقدرة µg/gr من الوزن الجاف

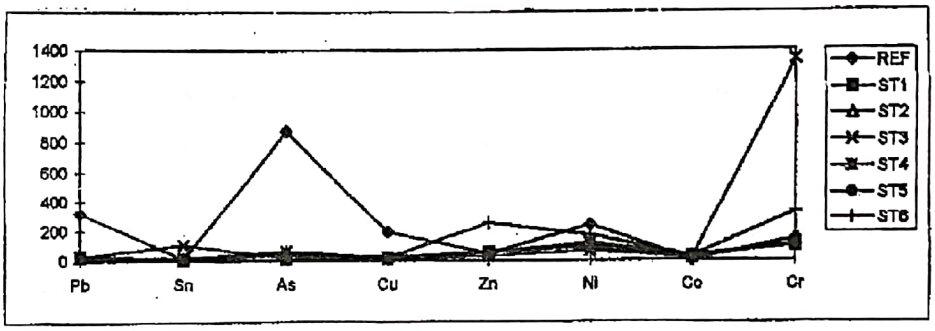
ST_6	ST_5	ST_4	ST_3	ST_2	ST_1	العنصر
36.792	25.364	28.931	31.110	24.563	31.346	Pb
5.171	17.003	18.431	105.63	8.017	17.446	Sn
51.651	49.926	62.161	19.403	43.314	5.283	As
24.144	26.698	20.221	8.557	20.758	13.405	Cu
252.36	60.480	57.656	28.406	53.383	56.618	Zn
169.27	86.178	118.26	62.903	111.88	88.141	Ni
28.678	29.430	34.960	19.257	31.046	16.125	Co
325.92	101.02	109.75	1337.7	99.326	110.93	Cr

جدول (5) يبين قيم الانحراف النسبي والمعياري للعناصر المعدنية النذرة في المحطات

ST_6	ST_5	ST_4	ST_3	ST_2	ST_1		العنصر
1.954	3.002	4.352	2.663	0.754	1.731	SD	Pb
5.311	11.835	15.043	8.559	3.071	5.523	RSD	
19.866	0.099	6.125	3.920	4.5117	1.929	SD	Sn
384.18	11.757	32.61	3.711	18.827	11.05	RSD	
12.191	16.140	17.063	12.814	8.757	7.057	SD	As
23.602	32.327	27.450	66.04	20.217	133.591	RSD	
0.083	0.610	0.926	0.358	1.421	0.413	SD	Cu
0.342	2.284	4.581	4.178	6.872	3.182	RSD	
2.238	0.328	0.828	0.156	0.130	0.388	SD	Zn
0.887	0.537	1.436	0.549	6.244	0.684	RSD	
2.173	1.134	1.283	2.506	2.577	1.454	SD	Ni
1.284	1.316	1.085	3.983	2.303	1.643	RSD	
2.127	1.934	0.830	0.602	1.051	0.399	SD	Co
7.418	6.571	2.374	3.128	3.386	2.475	RSD	
1.266	1.339	1.518	13.446	0.880	0.534	SD	Cr
0.388	1.326	1.518	1.005	0.886	0.481	RSD	



شكل (5) يبين التمثيل البياني لتراكيز العناصر المدروسة مقدرة µg/gr من الوزن الجاف.



شكل (6) يبين التمثيل البياني لتراكيز العناصر المدروسة مقدرة µg/gr من الوزن الجاف.

قيمت هذه النتائج إحصائياً بحساب معاملات الارتباط بين تراكيز هذه العناصر في كل محطة مع الأخرى وبين كل عنصر مع بقية العناصر المدروسة كما هو مبين في مصفوفات الارتباط.

Correlation matrix for coefficient estimates

المحطة	ST_1	ST_2	ST_3	ST_4	ST_5	ST_6
ST_1	1.000					
ST_2	- 0.579	1.000				
ST_3	- 0.513	0.408	1.000			
ST_4	0.298	- 0.827	- 0.205	1.000		
ST_5	0.008	0.313	- 0.030	- 0.755	1.000	
ST_6	- 0.368	0.165	- 0.105	0.469	- 0.667	1.000

شكل (7) مصفوفة ترابط قيمة المعاملات لمجموعة المعادن النذرة.

المحطة	Pb	Sn	As	Cu	Zn	Ni	Co	Cr
Pb	1.000							
Sn	0.102	1.000						
As	- 0.156	- 0.454	1.000					
Cu	- 0.201	- 0.773	0.784	1.000				
Zn	0.725	- 0.427	0.349	0.473	1.000			
Ni	- 0.490	- 0.659	0.586	0.600	0.886	1.000		
Co	- 0.332	- 0.508	0.969	0.650	0.205	0.828	1.000	
Cr	0.305	0.955	- 0.392	- 0.702	- 0.159	- 0.433	- 0.480	1.000

شكل (8) يظهر ترابط قيم المعاملات لمجموعة المعادن النذرة المدروسة.

المناقشة:

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد التلوث ببعض العناصر المعدنية النذرة Pb,Sn,As,Cu,Zn,Ni,Co,Cr في عينات رسوبية بحرية أخذت من النطاقين الشاطئي والبحري الضحل المقابل لمدينة بانياس ومن بعض نقاط أخرى للمقارنة في مدينة اللاذقية.

ارتبطت الدراسة بأخذ عينات من عدة نقاط في كل محطة مختارة وأجريت عليها عمليات معالجة تحضيرية من أجل قياسها بطريقة الإصدار الذري بالبلازما المقرونة حثياً (ICP-AES) حيث وجدنا أنه يمكن تحديد نذر هذه العناصر بالاعتماد على هذه الطريقة إذ إن حدود الكشف تسمح باحتواء إشارة الإصدار الذري الناتجة لهذه العناصر.

يبين الجدول (4) (التراكيز) أن محتوى الرصاص في العينات الرسوبية البحرية المأخوذة من شاطئ بانياس ثابت تقريباً حيث يتراوح بين µg/gr 24.563-36.792 بما فيها مناطق المقارنة (مينا البيضا – أفاميا) وهذه القيم تعتبر ضمن المجال المسموح به حسب إحصائيات (Turekain, Wedepohi) من أجل النمط نفسه من الرواسب /3/ بينما تبلغ كميات الرصاص في رسوبيات تنطبق عليها الظروف نفسها في نقاط أخرى من شواطئ البحر الأبيض المتوسط حوالي (µg/gr 93.3) تقريباً كما في مصر واليونان وهي تقع على الحد الفاصل المسموح به دولياً.

أما بالنسبة إلى عناصر كل من النحاس والنيكل والكوبالت والتوتياء فيظهر اختلاف في تراكيزها بين مناطق الدراسة والمقارنة ولكنها تقع بشكل عام ضمن المجال المسموح به كما جاءت في الإحصائيات السابقة ولو أن تراكيزها كانت أعلى في المناطق القريبة من مصادر التلوث حيث سجل التوتياء قيمة كبيرة وصلت إلى (µg/gr 252.36) وهي قيمة عالية حتى إذا ما قورنت بنقاط مشابهة من البحر الأبيض المتوسط مصر مثلاً (حوالي µg/gr 107.9) ولقد سجل كلٌ من عنصري القصدير والكروم قيماً مرتفعة التراكيز في معظم النقاط وهذا ضمن الحدود المسموح بها ما عدا منطقة المينا البيضا حيث بلغ تركيزه حوالي (µg/gr 105.6) على عكس المناطق القريبة من مصادر التلوث.

أما عنصر الكروم فقد سجل قيمة مرتفعة جدا في المينا البيضاء حوالي µg/gr 1337.750 وتليه منطقة أفاميا مجارير ويرجح ذلك إلى أسباب أخرى لاسيما إن المنطقة لها مواصفات خاصة. على عكس ذلك

سجل عنصر الزرنيخ قيم تراكيز عالية في محطات الدراسة في بانياس حيث تراوحت بين (43-62 µg/gr) وهي قيم خطرة ولها تأثيرات على البيئة المائية والبشرية.

من ناحية أخرى نستطيع القول إن حدوث التفاوت في قيم العناصر المدروسة من محطة لأخرى سيما بين محطات بانياس واللاذقية يظهر بشكل عام ارتفاع تراكيز هذه العناصر في المناطق القريبة من المنشآت الصناعية والتي تزداد بازدياد العمق والبعد عن الشاطئ باستثناء عنصري الكروم والقصدير اللذين سجلا تراكيز مرتفعة في محطة المينا البيضاء، وهذا بدوره يعطي مؤشرات أخرى للتلوث أي أن مصادر التلوث من منشآت صناعية ومحطات معالجة ومجارير صرف صحي وغيرها تساهم في رفد البحار بالتلوث وتساهم إلى حد كبير في إغناء البيئة البحرية والرواسب بالملوثات المعدنية التي تشكل مخزونها النهائي. وهذا يؤكده التحليل الإحصائي الذي استخدمناه لمعالجة النتائج والقيم التي حصلنا عليها سواء عن طريق تحليل المجموعات وعوامل الارتباط بها.

فقد درسنا علاقة الارتباط بين هذه المحطات بعناصرها رغم اختلاف صفاتها ومواقعها فوجدنا ان المحطة الثالثة ST_3 وهي المينا البيضا لم تبد أي ارتباط مع باقي المحطات وهذا فعلا ملحوظ في تركيز هذه العناصر، بينما المحطة الأولى ST_1 وهي منطقة المقارنة الأولى (أفاميا مجارير) نلاحظ أنها تبدي ارتباطا أكثر من سابقتها وهذا مؤشر ان هناك تشابه في مصادر التلوث.

أما ST_4 فهي تبدي ارتباطاً جيداً من محطات ST_5 وST_6 وST_2 وهذه هي المناطق القريبة من مراكز المنشآت الصناعية المدروسة مما يدل على أن مؤشر تزايد تراكيز هذه العناصر التي ترفد البحار بالتلوث له مصدر مشترك سببه هذه المنشآت.

أما عن علاقة العناصر ببعضها بعضاً فتوضحه مصفوفة الارتباط العنصري (شكل 8) التي تظهر بأنه لا توجد علاقة ارتباط إيجابية عالية بين عناصر الجدول باستثناء عنصري القصدير والزرنيخ اللذين يظهران علاقة ارتباط إيجابية بعض الشيء مع باقي العناصر حيث ان معامل الارتباط يتراوح ما بين $0.24 \leq R \leq 1.00$ أما النحاس فيبدي ارتباطاً إيجابياً عالياً مع كل من النيكل والكوبالت والكروم فقط، أما التوتياء فإن ارتباطه عال مع النيكل.

مما سبق يتضح عدم وجود ارتباط عالي الإيجابية بين العناصر المعدنية المدروسة ككل، أي أن لمصادر التلوث أثراً في وجودها والاختلاف في تراكيزها. أي إن هذه الملوثات ليست ناتجة عن التوزع السيئ للمعادن في العينات الرسوبية المدروسة وإنما لمصادر التلوث أثر في وجودها واختلاف تراكيزها وهذا ما تؤكده علاقة الارتباط بينها والتي تعطي مؤشراً في معرفة مصدر هذه المعادن في الرسوبيات هل هي عناصر معدنية جيوكيميائية، أو ناتجة عن النشاط البشري والصناعي.

REFERENCES المراجع

1. Chemie der Umwelt belastung, G. Fellenberg, Techniche Universität Braunschweig, 1990.
2. Wasser ingaltsstoffe Bedeutung und Erfassung D. Lienig, Berlin 1983.
3. Evaluation of some trace metals in sediments from the Continental Shelf of Egypt. B. Mahmoud, Dept. of Oceanography Faculty of Science Univ. of Alexandria 1992.
4. Heavy metals pollution in the Damietta Estuary of the Nile, Massoud A. H. Saad, Alexandris (Egypt).
5. Alomparative study on ertot comentration of water, sediment of Zmir Bay, M. Turko-Glu, H. Parlak and B. Bugurisik.
6. Socullos M. and Daserabis M. 1982, trace metals in water and sediment of the Evoikos Gulf Greece. Vies cies in coi. P:411-414.
7. Heavy metals in sea water and surface sediment of the Gulf of Burgas, st. Stamov and Oreshkov, Technological University of burgas (Bulgaris).
8. Heavy metals and other elements in Zosteral on the travzon coast line, Sezginer Tuncer and Ozdemiu Yaramaz (Bleack Sea, Turkey).
9. U. Forster, German Muller and Peter Stoffers, Institut fur Sediments forschung der Uni. In neueheimer Feld 236, D-69 Heidelberg, Federal BRD.
10. L. Brugman, Academy of Sciences of the BRD Institut of Marine Rostok Warenmunde.
11. Atomic Absorption Spectroscopy, Bernhard welz 1983.
12. Kombination der laserverdampfung der I.C.P (Laser ICP-AES), K. Dittrich, K. Neibegall und R. Wennrich sektion chemie dere Karl Marx Uni. Leipzig (1987).
13. Farey, J, B. Nelson, A. L, Atomic Absor. Spectro. pp(67-94) Elesevier Scientific Publishing Company, Amst. Netherland (1982).
14. Feinberg So. Filipova AN (1983) Analysis Rud Swetnich Metalow, Metallurgisdat. Moskwa.
15. Niklaus Klantsch, arnald Esenwein und Thomas Muller Fersenius Z. and Chem. (1987) 328: 627-661.