

جذب رقابتی فلزات سنگین (مس، سرب، کادمیوم و نیکل) به وسیله بخش

رس خاک‌های اطراف کارخانه سیمان ایلام

علی چابک^۱؛ محمود رستمی نیا^{۲*}؛ مهران شیروانی^۳ و مسعود بازگیر^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ایلام

۲- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ایلام

۳- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان

(تاریخ دریافت ۹۹/۰۲/۱۲- تاریخ پذیرش ۹۹/۰۴/۱۴)

چکیده:

آلودگی خاک و تجمع فلزات سنگین در آن بویژه در مناطق صنعتی یکی از مهم‌ترین مسائل زیست محیطی است که زندگی گیاهان، حیوانات و انسان را تهدید می‌نماید. هدف از این پژوهش بررسی جذب فلزات سنگین مس، سرب، کادمیوم و نیکل توسط بخش رس خاک‌های اطراف کارخانه سیمان ایلام بوده است. با بررسی نقشه‌های توپوگرافی، زمین‌شناسی، تصاویر ماهواره‌ای و بازدیدهای صحرایی، محل حفر خاک‌رخ‌ها در منطقه مورد مطالعه تعیین و تعداد ۵ خاک‌رخ در اراضی با کاربری‌های کشاورزی دیم، جنگل و مرتع حفر شد. نمونه خاک از افق‌های سطحی و زیرسطحی خاک‌رخ‌ها و همچنین از گردوغبار خروجی کارخانه در ماه‌های مختلف برداشته و توسط دستگاه جذب اتمی مقدار فلزات سنگین آن اندازه‌گیری شد. کانی‌شناسی رسی نمونه‌های خاک به روش تفرق اشعه ایکس (XRD) انجام شد. برای جداسازی بخش رس از سری الک‌های استاندارد استفاده شد. نمونه‌های رس و محلول مخلوط چند فلزی در سه تکرار (۲۱ نمونه)، که در ۷ غلظت متفاوت از نمک‌های نیترات مس، سرب، کادمیوم و نیکل ساخته شده بودند انجام شد. نتایج کانی‌شناسی نشان داد که رومی‌کولیت، ایلبایت، کائولینیت و کلریت در بخش رس ریز و کائولینیت، ایلبایت و کلریت در بخش رس درشت اجزای اصلی کانی‌های رسی را تشکیل می‌دهند. مقدار فلزات سنگین در نمونه خاک‌های اطراف کارخانه و همچنین در گردوغبار خروجی کارخانه کمتر از مقدار استاندارد جهانی بود، بنابراین می‌توان گفت که کارخانه سیمان ایلام در آلودگی منطقه تأثیر معنی‌داری نداشته است. نتایج جذب رقابتی نشان داد که در تمامی غلظت‌ها مقدار جذب سطحی فلز مس توسط بخش رس، زیاد ولی نیکل، کم می‌باشد اما در غلظت‌های بالا (۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) مقدار جذب سطحی فلزات کادمیوم و سرب کاهش شدیدی را نشان داد. به طور کلی ترتیب مقدار جذب سطحی فلزات سنگین مورد مطالعه عبارت است از: مس < سرب < کادمیوم < نیکل.

کلید واژگان: فلزات سنگین، جذب سطحی، کانی رسی، آلودگی خاک

۱. مقدمه

آلودگی محیط زیست از جمله آلودگی خاک باعث به هم خوردن تعادل و توازن طبیعت می‌شود. مهمترین آلاینده‌های خاک شامل فلزات سنگین، بارش‌های اسیدی و مواد آلی می‌باشند که از این میان فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن، سمیت زیاد، اثرات تجمعی و سرطان‌زایی مورد توجه ویژه می‌باشند (Mico' *et al.*, 2006). فلزات سنگین به فلزاتی گفته می‌شود که دارای چگالی نسبتاً زیاد بوده و در غلظت‌های کم سمی می‌باشند (Erfanmanesh & Afyouni, 2000). محتوای عناصر سنگین و توزیع آن‌ها در خاک‌ها توسط عوامل مختلفی تحت تأثیر قرار می‌گیرد، که از جمله این عوامل می‌توان به مواد مادری، محتوای ماده آلی، کانی‌های خاک، توزیع اندازه ذرات، وضعیت زهکشی، حضور گیاه و تهویه خاک اشاره کرد (Lee *et al.*, 1997). جذب فلزات عمدتاً به وسیله خصوصیات خاک مثل مقدار رس، مقدار کربن آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی، مقدار اکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیوم کنترل می‌شود (Ingwersen & Streck, 2006; Altfelder *et al.*, 2007). کلوئیدهای خاک عمدتاً مسئول اتصال فلزات، مخصوصاً کاتیون‌های فلزی می‌باشند که به اشکال کلوئیدهای آلی، کانی‌های رسی و اکسیدهای آهن و منگنز در خاک‌ها وجود دارند (Bradl, 2004). جذب توسط کانی‌های رسی فرآیند مهمی است که تحرک و دسترسی زیستی و سمیت فلزات در خاک را به صورت طبیعی تعیین می‌کند (Wang *et al.*, 2005). جذب فلزات توسط کانی‌ها فرآیندی رقابتی است که به غلظت یون‌ها در محلول

خاک بستگی دارد. جذب یک فلز ممکن است در حضور سایر یون‌های فلزی، به دلیل رقابت بین یون‌ها محدود گردد (Gutierrez & Fuentes, 1991). جذب توسط ذرات خاک می‌تواند حرکت فلزات سنگین از سطح به آب زیرزمینی را به حداقل برساند، اما با گذشت زمان احتمال این هست که در شرایط خاک تغییر ایجاد شود و فلزات سنگین در محلول خاک تجمع یابند و موجب آلودگی آب زیرزمینی و گیاهان شوند (Karathanasis, 1999). در این حالت وضعیت فلزات سنگین و خطر سمی بودن آن‌ها به جذب و واژدبی آن‌ها در خاک‌ها و این که کدامیک از آن‌ها رسوب کرده‌اند و چگونه این تغییرات پاسخگوی شرایط زیست محیطی می‌باشد، بستگی دارد (Klamberg *et al.*, 1989). چگونگی جذب کادمیوم و سرب در خاک‌های متفاوتی از مصر و یونان با مواد مادری متفاوت در غلظت‌های مختلف فلزی توسط Mohamed Shaheen (۲۰۰۹) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که خاک‌های معدنی رسی میل ترکیبی بیشتری را برای جذب سرب دارند، در حالیکه خاک‌های رده Histosols که دارای ماده آلی زیادی هستند، بیشترین مقدار جذب را برای کادمیوم و خاک‌های رده Alfisols اسیدی که دارای تجمع رس به همراه آهن و آلومینیوم در افق‌های زیرین خود می‌باشند، کمترین میل را برای جذب هر دو فلز مورد مطالعه نشان دادند. Cerqueira و همکاران (۲۰۱۱) با مطالعه نگهداری و تحرک مس و سرب در افق‌های خاک بیان کردند که در تمام افق‌های خاک، یون سرب (Pb^{2+}) جذب شده همواره بیشتر از یون مس (Cu^{2+}) حفظ می‌شود. جذب و حفظ یون Cu^{2+} بیشتر تحت تأثیر اسیدیته خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

(۲۰۱۱) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد این نوع خاک شنی لومی دارای میل ترکیبی بالایی برای تمام فلزات مورد آزمایش می‌باشد، اما حداکثر ظرفیت جذب برای هر یک از فلزات متفاوت بود به طوری که نتایج آزمون‌های جریان نشان داد که در سیستم‌های پویا، واکنش‌ها در تعادل نبودند، در نتیجه روند کاهش متفاوت بود: کروم > مس > سرب > کادمیوم > روی. وضعیت آلودگی فلزات سنگین سرب و منگنز در اراضی اطراف کارخانه سیمان یاسوج بررسی شد. نتایج نشان داد بیشترین مقدار سرب و منگنز در محدوده داخل کارخانه می‌باشد. مقادیر سرب و منگنز در تعدادی از نمونه‌های برداشت شده در محدوده داخل کارخانه بیشتر از مقدار استاندارد جهانی USEPA بود و این نمایانگر مقدار تجمع این فلزات در خاک و آلاینده‌گی این کارخانه می‌باشد (Rahmanian et al., 2020). با بررسی ویژگی‌های جذب عناصر مس، روی، سرب و کادمیوم در خاک‌هایی با کانی رسی اسمکتیت توسط Sipos و همکاران (۲۰۱۸) نشان داده شد که جذب سرب و مس نسبت به روی و کادمیوم بالاتر است و این اختلاف با افزایش رقابت بیشتر شده است. در خاک‌های اسیدی مقدار ماده آلی و کانی رسی اسمکتیت، بیشترین تأثیر را در جذب سرب و مس دارند. اما در خاک‌های قلیایی بیشترین نقش را در جذب سرب و مس به ترتیب مقدار کربنات‌های خاک و ماده آلی دارا می‌باشد. در صورتیکه جذب کادمیوم و روی بالاترین وابستگی را به کانی اسمکتیتی که با اکسی‌هیدروکسید آهن همراه باشد، نشان داد. درک مکانیسم‌های پدیده جذب به تنظیم برنامه‌های مدیریتی در کنترل آلودگی خاک کمک خواهد کرد. تأثیر انتقال پدوژنیکی کانی-

و اکسید منگنز می‌باشد. از سوی دیگر جذب یون Pb^{2+} تحت تأثیر واکنش خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی، مقدار مواد آلی و اکسید منگنز می‌باشد. خواص خاک مثل اسیدیته و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به طور قابل توجهی جذب و نگهداری یون‌های مس و سرب (Cu^{2+} و Pb^{2+}) را تحت تأثیر قرار می‌دهند. جذب رقابتی یون‌های فلزی به عنوان تابعی از اسیدیته خاک، زمان و غلظت فلز در خاک‌های شمال شرقی فرانسه توسط Flogeac و همکاران (۲۰۰۷) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج جذب برای سیستم‌های تک فلزی و سه فلزی در یک خاک آهکی به صورت زیر نشان داده شد: روی > مس > کروم. علاوه بر این ظرفیت جذب هر یک از کاتیون‌های فلزی در فرآیند رقابتی در سیستم سه‌گانه به طور قابل توجهی کاهش یافت.

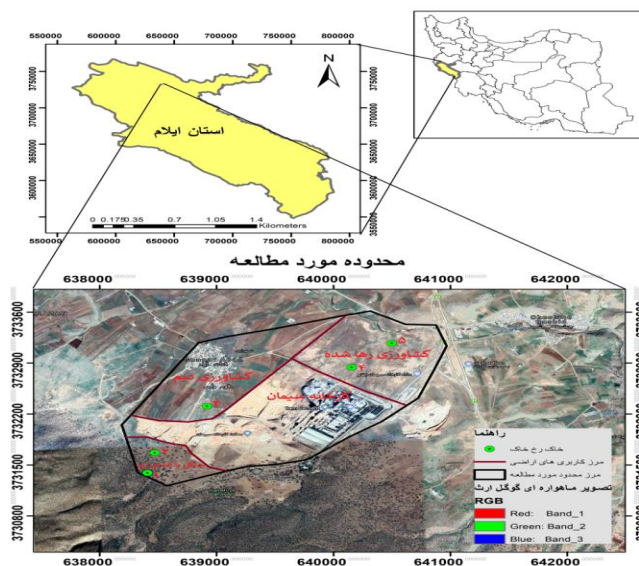
Sheikhhosseini و همکاران (۲۰۱۳) با بررسی رقابت در جذب فلزات نیکل، کادمیوم، روی و مس در کانی‌های سیلیکاتی رسی پلیگورسکیت (منطقه فلوریدا) و سپولیت (منطقه یزد) به این نتیجه دست یافتند که جذب فلزات سنگین در کانی‌های پلیگورسکیت و سپولیت یک پدیده رقابتی است و جذب یون‌های فلزی در این دو کانی، دو الگوی مختلف را نشان می‌دهد. برای کانی پلیگورسکیت، با افزایش غلظت اولیه فلزات، تمام فلزات روند افزایش در جذب را نشان دادند. در مورد کانی سپولیت، پس از این که غلظت اولیه افزایش یافت، همه فلزات به جز مس کاهش در جذب را نشان دادند. جذب فلز توسط کانی‌ها به صورت زیر بود: نیکل > کادمیوم > روی > مس. تحرک عناصر کروم، سرب، کادمیوم، مس و روی در یک خاک شنی لومی در مناطق متفاوتی از پرتغال توسط Fonseca و همکاران

محدوده مورد مطالعه (بخش کارزان، روستای قنات آباد) در فاصله ۳۰ کیلومتری شمال شرق شهرستان ایلام واقع شده است. موقعیت جغرافیایی این حوزه در حد فاصل طول‌های جغرافیایی "۵۱° ۲۹' ۴۶" تا "۵۲° ۳۰' ۴۶" شرقی و عرض‌های جغرافیایی "۴۲' ۵۵" تا "۴۳' ۴۰" شمالی واقع شده است (شکل ۱). در منطقه مورد مطالعه بیشترین ارتفاع از سطح دریا ۱۴۰۸ و کمترین ارتفاع ۱۳۰۶ متر می‌باشد. متوسط بارندگی سالیانه ۶۱۵ میلی‌متر و متوسط درجه حرارت سالیانه ۲۲ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. رژیم حرارتی و رطوبتی خاک منطقه به ترتیب Thermic و Xeric می‌باشد. محدوده مورد نظر در بخش میانی ناودیس قنات آباد محصور و توسط رسوبات و نهشته‌های کواترنری پر شده و از نظر مورفولوژی از شیب ملایمی به سمت شمال شرق برخوردار است. آهک‌های آسماری منطقه به دلیل مقاومت در برابر عوامل جوی اکثر ارتفاعات را تشکیل داده است و تغذیه کننده مواد آهکی پایین دست منطقه هستند.

های رسی در حالت طبیعی و زیست محیطی به خوبی شناخته شده نیست، بنابراین پژوهش‌های انجام شده که ارتباط مستقیم بین انتقال کانی‌های رسی و جذب فلزات را نشان دهد؛ نادر است. با توجه به شرایط منطقه‌ای، شناسایی فرآیند انتقال کانی‌ها و خصوصیات جذب از دیدگاه زیست محیطی و ژئوشیمیایی خیلی مهم است. همچنین با وجود کارخانه سیمان در منطقه مورد مطالعه و تردد و ترافیک بیش از حد ماشین‌آلات سنگین، نیمه‌سنگین و سبک، احتمال حضور غلظت بالای عناصر سنگین و سمی سرب، مس، کادمیم، نیکل و روی در خاک وجود دارد، از این رو هدف از مطالعه حاضر بررسی غلظت این عناصر سنگین در خاک‌های اطراف کارخانه سیمان ایلام و چگونگی حضور و جذب این عناصر توسط کانی‌های رسی در خاک‌های جنگلی و زراعی منطقه می‌باشد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. معرفی منطقه مورد مطالعه



شکل ۱- موقعیت منطقه مورد مطالعه

۲-۲. نمونه برداری و آماده سازی خاک‌ها

این تحقیق در سال ۱۳۹۴ با استفاده از تفسیر نقشه-های توپوگرافی و زمین‌شناسی، عکس‌های هوایی و تصاویر ماهواره‌ای منطقه و پیمایش‌های دقیق و زیاد در اراضی مورد مطالعه، در اراضی جنگل بلوط، کشاورزی و کشاورزی رها شده، اجرا شد. با توجه به تغییرات خاک، شیب و ارتفاع، سطوح ژئومورفولوژی و بازدهی‌های صحرائی، محل‌های حفر خاک‌رخ‌ها و تعداد آنها مشخص گردید و یک ترانسکت مطالعاتی انتخاب شد. در مجموع در منطقه، ۵ خاک‌رخ حفر و تشریح شد (شکل ۱). پس از تشریح کامل هر خاک‌رخ از تمامی افق‌های سطحی و زیرسطحی برای آزمایش‌های کانی‌شناسی و تعیین عناصر سنگین نمونه‌برداری خاک انجام گرفت. در ضمن از گردوغبار کارخانه توسط فیلتری که در محل خروجی نصب شده بود نیز در ماه‌های مختلف نمونه‌گیری انجام و توسط دستگاه جذب اتمی مقدار عناصر سنگین آن اندازه‌گیری شد. نمونه-های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه در دمای معمول اتاق (حدود ۲۰ الی ۲۵ درجه سانتی‌گراد) خشک گردید و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها شامل بافت خاک، pH گل اشباع و هدایت الکتریکی عصاره گل اشباع، ظرفیت تبادل کاتیونی، کربنات کلسیم معادل و کربن آلی با روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. برای جداسازی بخش رس از بین ۱۸ نمونه کل افق‌ها تعداد ۱۴ نمونه که مقدار رس در آنها بیش از ۳۵ درصد بود انتخاب شدند. بدین صورت که نمونه خاک را روی سری الک‌های استاندارد آمریکایی ریخته و به مدت

۵-۱۰ دقیقه توسط دستگاه شیکر تکان داده شد و مقدار رسی که روی سینی باقی ماند، جمع‌آوری شد.

۲-۳. آزمایش‌های کانی‌شناسی رسی

برای مطالعه کانی‌شناسی از روش Hope و Kittrick (۱۹۷۱) استفاده شد که طبق این روش کربنات‌ها، مواد آلی و اکسیدهای آهن آزاد از نمونه‌ها حذف گردید. ذرات رس ریز در ۲۷۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۱/۲ دقیقه با ۵ مرتبه تکرار و ذرات رس درشت در ۷۵۰ دور در دقیقه به مدت ۵/۳ دقیقه با سه مرتبه تکرار به صورت جداگانه سانتیفریوژ گردید. در مرحله بعد نمونه-ها توسط کلرورنیزیم و کلرورپتاسیم اشباع شدند. تیمار نمونه‌های اشباع از منیزیم با اتیلن گلیکول و نمونه‌های اشباع از پتاسیم توسط حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. به منظور شناسایی نوع کانی‌ها در نمونه‌های اشباع شده از دستگاه تفرق اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) استفاده شد.

۲-۴. تعیین مقدار فلزات سنگین قابل دسترس در

خاک

برای عصاره‌گیری از نمونه‌های خاک اراضی اطراف کارخانه و گردوغبار خروجی آن، ۱۰ گرم از نمونه خاک را در ارلن ریخته و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول DTPA-TEA به آن اضافه شد. ارلن‌ها توسط شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه به مدت ۲ ساعت تکان داده شدند. در پایان محتویات داخل ارلن از کاغذ صافی عبور داده شده و به وسیله دستگاه جذب اتمی مقدار عناصر سنگین مورد نظر قرائت شد (Lindsay & Norvell, 1978).

۲-۵. آزمایش‌های جذب رقابتی فلزات سنگین

بوسیله بخش رس خاک

نمک مورد استفاده در این تحقیق، نمک نیترات فلزات مورد مطالعه بود که از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه ایلام تهیه شد. در ابتدا مقدار هر یک از این عناصر را طبق روش استوکيومتری برای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم محاسبه و همه را با هم در یک محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم به دست آورده و آن گاه با استفاده از روابط، میزان غلظت‌های مورد نیاز تعیین شد. سپس در لوله‌های سانتریفیوژ پلی اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری، ۰/۳ گرم از نمونه‌های رس و ۳۰ میلی‌لیتر از محلول مخلوط چند فلزی که در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم از نمک‌های نیترات مس، نیکل، کادمیوم و سرب ساخته شده بود، ریخته شد. نمونه‌ها برای ۲۴ ساعت در ۱۸۲-۱۷۸ دور در دقیقه در دستگاه انکوباتور در دمای ۲۶-۲۴ درجه سانتی‌گراد تکان داده شدند. بلافاصله بعد از تکان دادن نمونه‌های سوسپانسیون در ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد، سپس قسمت مایع آن که حاوی فلزات سنگین بود جدا شده و به وسیله دستگاه جذب اتمی آنالیز شد (Sheikhhosseini et al., 2013).

۲-۶. تجزیه و تحلیل داده‌ها

غلظت فلزات نگه‌داشته شده در بخش رس خاک (q_e) از طریق معادله زیر محاسبه شد (Sheikhhosseini et al., 2013):

$$q_e = (C_i - C_e)v/w$$

C_i : غلظت تعادلی اولیه فلز در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، C_e : غلظت تعادلی ثانویه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V : حجم محلول بر حسب لیتر و w : جرم رس خاک بر حسب گرم. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار SAS و رسم گراف‌ها از Excel استفاده شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها در طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار و مقایسه میانگین‌ها به وسیله آزمون چند دامنه-ای دانکن در سطح یک درصد مورد بررسی قرار گرفت.

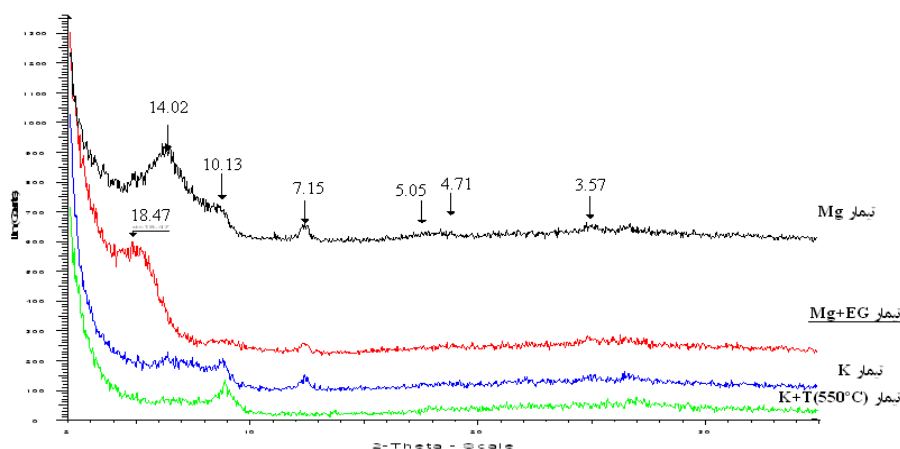
۳. نتایج

۳-۱. کانی‌شناسی رسی خاک‌های مورد مطالعه

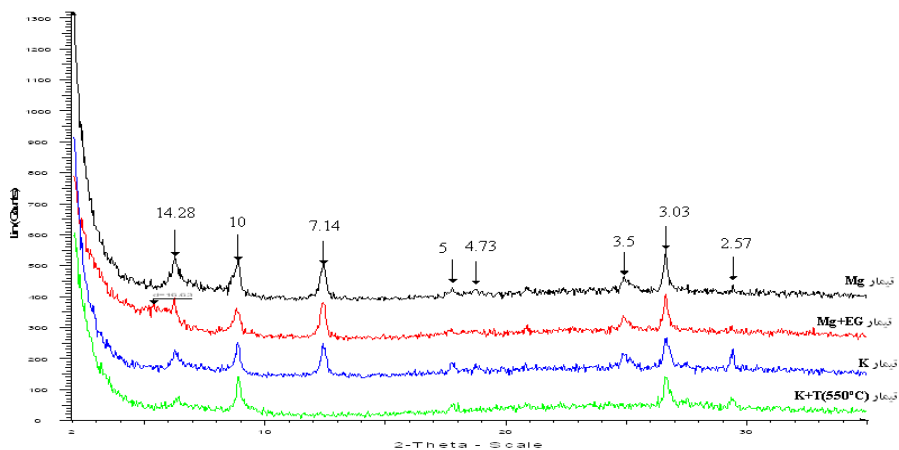
دیفراکتوگرام بخش رس ریز (کوچکتر از ۰/۲ میکرون) در شکل ۲، پیک ۱۴/۰۲ آنگسترومی در تیمار Mg (منیزیم) نشان‌دهنده وجود کانی اسمکتیت است اما از آن جایی که این پیک علاوه بر این کانی ممکن است به کانی‌های ورمیکولیت و کلریت متعلق باشد باید تیمارهای دیگر نیز بررسی شوند. در تیمار Mg+EG (منیزیم+ اتیلن‌گلیکول) پیک ۱۸/۴۷ آنگسترومی نشان‌دهنده کانی اسمکتیت با بار لایه‌ای کم می‌باشد اما این پیک خیلی ضعیف و ناچیز است. در تیمارهای K (پتاسیم) و K+T (550°C) (پتاسیم و حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد) به سرعت شدت پیک ۱۴/۴۷ کم و بر شدت پیک ۱۰/۱۳ آنگسترومی افزوده شده است که این نماینده کانی ورمیکولیت می‌باشد. وجود پیک‌های ۱۰/۱۳، ۵/۰۵ آنگسترومی در تیمارها نشان‌دهنده وجود کانی ایلیت می‌باشد. وجود پیک‌های ۷/۱۵ و ۳/۵۷ آنگسترومی در تیمارهای Mg، Mg+EG و K و حذف آنها در تیمار K+T (550°C) دلالت بر حضور کانی

وجود پیک‌های ۱۰، ۴/۹۹ و ۳/۳۴ آنگسترومی در تمامی تیمارها دلالت بر وجود کانی ایلیت دارد. وجود پیک ۷/۱۴ و ۳/۵ آنگسترومی در تیمارهای Mg، K+T (550°C) و Mg+EG و حذف آنها در تیمار K+T (550°C) نشان‌دهنده کانی کائولینیت می‌باشد. وجود پیک‌های ۳/۰۳ و ۴/۷۳ آنگسترومی در تمامی تیمارها به ترتیب نشان‌دهنده وجود کانی‌های کلسیت و کلریت می‌باشد. تفاوت کانی‌های رسی بخش رس درشت با رس ریز در این است که در بخش رس درشت پیک‌های کائولینیت و ایلایت خیلی تیزتر و درشت‌تر است که دلالت بر مقادیر زیاد این کانی‌ها در بخش رس درشت دارد.

کائولینیت در رس دارد. وجود پیک ۴/۷۱ آنگسترومی در همه تیمارها نشان‌دهنده کانی کلریت می‌باشد. در دیفراکتوگرام بخش رس درشت (۰/۲ تا ۲ میکرون) شکل ۳، پیک ۱۴/۲۸ آنگسترومی در تیمار منیزیم (Mg) نشان‌دهنده احتمال وجود کانی‌های رسی اسمکتیت، ورمی‌کولیت و کلریت است. در تیمار Mg+EG پیک ۱۶/۶۷ آنگسترومی نشان‌دهنده کانی اسمکتیت با بار لایه‌ای زیاد می‌باشد اما این پیک خیلی ضعیف و ناچیز است. در تیمارهای K، Mg+EG و K+T (550°C) پیک ۱۴/۲۸ آنگسترومی هنوز وجود دارد و این تأییدکننده حضور کانی کلریت می‌باشد.



شکل ۲- دیفراکتوگرام اشعه ایکس ذرات رس ریز



شکل ۳- دیفراکتوگرام اشعه ایکس ذرات رس درشت

۲-۳. بررسی مقدار فلزات سنگین در خاک‌های

مورد مطالعه

در جدول ۱ نتایج اندازه‌گیری مقادیر فلزات سنگین قابل دسترس در خاک‌های مورد مطالعه در اراضی اطراف کارخانه سیمان ایلام ارائه شده است. فلزات مس و سرب بیشترین مقدار را در خاک‌های مورد مطالعه دارند. مقدار مس در خاک‌های ۱ و ۲ اراضی جنگلی از سطح به عمق دارای روند افزایشی و در خاک‌های ۳، ۴ و ۵ از سطح به عمق روند کاهشی را نشان می‌دهد. در ضمن روند تغییرات فلز مس در خاک افق‌های سطحی و زیرسطحی بسیار ناچیز که حاکی از منشأ موادمادری (ساختار زمین‌شناسی) برای این فلز می‌باشد. مقدار سرب هم در تمامی خاک‌ها از سطح به عمق روند کاهشی را نشان می‌دهد و بیشترین مقدار آن در خاک سطحی خاک‌های ۴ و ۵ که در نزدیکی جاده اصلی و در مسیر گردوغبار خروجی کارخانه قرار دارند، می‌باشد. خاک‌های مورد مطالعه فاقد فلزات روی و کروم و فقط در خاک افق‌های سطحی کادمیوم و نیکل نیز به مقدار ناچیز مشاهده شد. نتایج اندازه‌گیری مقدار عناصر سنگین در گردوغبار کارخانه نیز نشان داد که بیشترین مقدار سرب در فروردین ماه، ۴۰/۹۶ میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد. گردوغبار خروجی کارخانه فاقد عناصر کروم، کادمیوم و روی بوده و بیشترین مقدار مس و نیکل به ترتیب ۱/۲۸ و ۱/۲۶ میلی‌گرم در کیلوگرم در اردیبهشت ماه بود. بنابراین مقدار فلزات سنگین در نمونه خاک‌های اطراف کارخانه و همچنین در گردوغبار خروجی کارخانه کمتر از مقدار استاندارد جهانی بود، بنابراین می‌توان گفت که کارخانه

سیمان ایلام در آلودگی منطقه تأثیر معنی‌داری نداشته است.

۳-۳. بررسی مقدار جذب فلزات سنگین بوسیله

بخش رس خاک

مقایسه میانگین مقدار جذب سطحی فلزات سنگین مس، سرب، کادمیوم و نیکل توسط رس خاک در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص شد که در تمامی غلظت‌ها بین مقدار غلظت فلزات نگهداشته شده مس و نیکل توسط بخش رس، در سطح یک درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد. همچنین در تمامی غلظت‌ها به غیر از غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار فلزات نگهداشته شده توسط بخش رس بین مس و سایر عناصر (سرب و کادمیوم) اختلاف معنی‌داری را در سطح یک درصد نشان داد. در تمامی غلظت‌ها بجز غلظت ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر اختلاف معنی‌داری بین سرب و کادمیوم وجود ندارد. به طور کلی در تمامی غلظت‌ها مقدار جذب سطحی فلز مس توسط بخش رس زیاد ولی نیکل کم می‌باشد. اما در غلظت‌های بالاتر (۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) مقدار جذب سطحی فلزات کادمیوم و سرب که در غلظت‌های پایین‌تر جذب متوسطی داشتند، کاهش شدیدی را نشان می‌دهند. با افزایش غلظت اولیه، مقدار جذب سطحی فلز مس نسبت به سرب، کادمیوم و نیکل بیشتر می‌شود، در حالی که در تمامی غلظت‌ها مقدار جذب سطحی نیکل نسبت به سه فلز دیگر از همه کمتر می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که مقدار جذب سطحی فلزات سرب و کادمیوم تقریباً روند برابری را

نشان می‌دهند و در حالت کلی مقدار جذب سطحی مس < سرب < کادمیوم < نیکل است (شکل ۴).

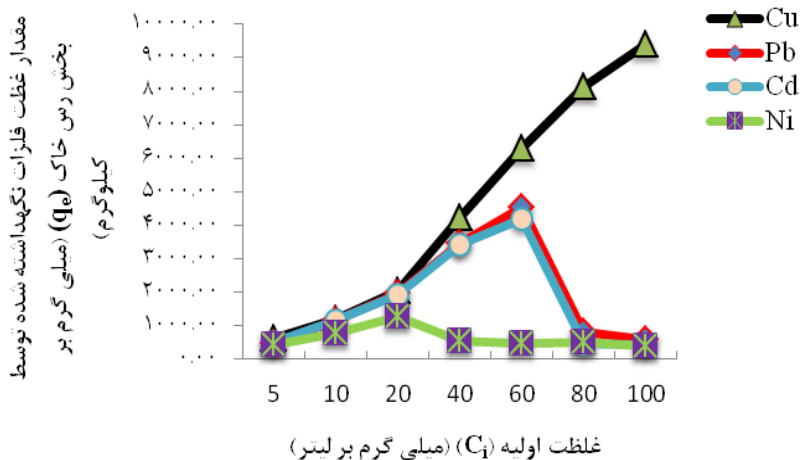
جدول ۱- مقدار فلزات سنگین قابل دسترس در خاک‌رخ‌های مورد مطالعه در اراضی اطراف کارخانه سیمان

عمق (سانتی‌متر)	افق	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی‌مول در کیلوگرم)	pH	مس	روی	کادمیوم	سرب	نیکل	کروم
میلی‌گرم در کیلوگرم									
<u>خاک‌رخ ۱</u>									
۰-۲۵	A	۲۴/۵۶	۷/۲۸	۲/۹۰۷	.	۰/۱۸۳	۰/۷۵۵	۰/۳۷۹	.
۲۵-۵۰	BC	۱۹/۶۳	۷/۵	۳/۴۲۷	.	.	۰/۵۳۳	.	.
>۵۰	R	۱۸/۳۶	۷/۴۹	۳/۳۶۹	.	۰/۰۰۴	۰/۳۱۱	.	.
<u>خاک‌رخ ۲</u>									
۰-۲۰	A	۲۲/۲۲	۷/۴۶	۲/۳۲۹	.	۰/۳۱۷	۰/۷۵۵	۰/۰۳۴	.
۲۰-۴۵	Bw	۲۳/۱۲	۷/۵۲	۲/۹۶۵	.	.	۰/۰۸۸	.	.
۴۵-۷۰	Bk ₁	۲۲/۵۹	۷/۵۲	۲/۷۹۱	.	.	۰/۷۵۵	.	.
۷۰-۱۱۵	Bk ₂	۲۱/۷۷	۷/۵۳	۲/۶۱۸	.	.	۰/۳۱۱	.	.
>۱۱۵	C	-	-	۲/۴۲۶	.	.	۰/۲۷	.	.
<u>خاک‌رخ ۳</u>									
۰-۲۵	Ap	۱۹/۳۴	۷/۵۴	۳/۷۱۶	.	۰/۰۰۴	۰/۷۵۵	۰/۳۷۹	.
۲۵-۴۵	Bw	۱۵/۸۵	۷/۵۵	۳/۴۲۷	.	.	۱/۴۲۲	۰/۳۷۹	.
۴۵-۱۰۰	Bk	۱۰/۱۳	۷/۵۹	۲/۹۰۷	.	.	۰/۳۱۱	.	.
۱۰۰-۱۵۰	C	-	-	۲/۷۶۴	.	.	۰/۲۵	.	.
<u>خاک‌رخ ۴</u>									
۰-۲۳	Ap	۱۲/۷۶	۷/۶۱	۲/۷۳۴	.	.	۱/۸۶۶	.	.
۲۳-۵۰	Bw	۱۹/۸۹	۷/۶۵	۲/۶۷۶	.	۰/۰۹۳	۰/۷۵۵	.	.
۵۰-۹۵	Bk	۱۹/۶۵	۷/۷۴	۲/۶۱۸	.	.	۰/۷۵۵	.	.
۹۵-۱۵۰	BC	۱۶/۲۵	۷/۶۵	۲/۵۰۲	.	.	۰/۳۱۱	.	.
<u>خاک‌رخ ۵</u>									
۰-۲۰	Ap	۱۸/۶۳	۷/۱۴	۳/۵۴۳	.	۰/۸۵۴	۲/۳۱۱	۰/۸۹۶	.
۲۰-۵۰	Bw	۲۱/۹۳	۷/۱۸	۳/۱۹۶	.	.	۰/۹۷۷	.	.
۵۰-۷۷	C	-	-	۳/۰۵	.	.	۰/۶۹۶	.	.
۷۷-۱۲۰	2Bk	۲۰/۸۰	۷/۳۷	۳/۳۱۲	.	.	۱/۶۴۴	.	.
۱۲۰-۱۶۵	2C	-	-	۳/۲۱۶	.	.	۰/۶۰۴	.	.
۱۶۵-۲۰۰	3Bk	۱۹/۱۶	۷/۳۷	۳/۱۹۶	.	.	۰/۵۳۳	.	.
میانگین	-	-	-	۲/۹۸۵	.	۰/۰۶۶	۰/۸۰۷	۰/۰۹۴	.

جدول ۲- مقایسه میانگین مقدار جذب سطحی فلزات سنگین توسط بخش رس خاک

غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)	ضریب تغییرات	مقدار غلظت فلزات نگه‌داشته شده توسط بخش رس خاک (q _e)			
		مس	سرب	کادمیوم	نیکل
		(میلی گرم در کیلوگرم)			
۵	۳/۸۷	۶۱۳/۳۳(±۴/۸۳) ^a	۴۶۶/۶۶(±۴/۸۳) ^{bc}	۴۹۳/۳۳(±۶/۵۸) ^b	۴۴۶/۶۶(±۷/۹۵) ^c
۱۰	۲/۴۳	۱۱۷۶/۶۶(±۴/۸۳) ^a	۱۱۵۳/۳۳(±۷/۹۵) ^a	۱۱۵۰(±۳/۱۶) ^a	۷۸۶/۶۶(±۱۳/۱۶) ^b
۲۰	۲/۸۱	۲۰۵۰(±۱۵/۸۱) ^a	۱۹۵۶/۶۶(±۴/۸۳) ^{ab}	۱۹۴۰(±۹/۴۸) ^b	۱۲۸۰(±۲۵/۸۸) ^c
۴۰	۳	۴۲۲۶/۶۶(±۷/۹۵) ^a	۳۴۷۰(±۹/۴۸) ^b	۳۴۱۶/۶۶(±۲۴/۱۵) ^b	۵۳۳/۳۳(±۴۸/۳۰) ^c
۶۰	۵/۱۸	۶۲۸۳/۳۳(±۶/۵۸) ^a	۴۵۳۳/۳۳(±۶۵/۸۲) ^b	۴۱۶۶/۶۶(±۹۶/۶۰) ^b	۴۶۶/۶۶(±۴۸/۳۰) ^c
۸۰	۴/۹۸	۸۱۵۰(±۶/۳۲) ^a	۸۰۰(±۶۳/۲۴) ^b	۴۸۳/۳۳(±۳۲/۹۱) ^c	۵۰۰(±۳۱/۶۲) ^c
۱۰۰	۴/۱۶	۹۴۱۰(±۱۱/۴۰) ^a	۵۶۶/۶۶(±۴۸/۳۰) ^b	۴۱۶/۶۶(±۳۹/۷۹) ^b	۴۰۰(±۳۱/۶۲) ^b

حروف غیر مشترک معنی داری میانگین‌ها (p < ۰/۰۱)، (±) انحراف معیار



شکل ۴- نمودار جذب سطحی عناصر سنگین مورد مطالعه توسط بخش رس خاک

در بخش رس درشت اجزای اصلی کانی‌های رسی را تشکیل می‌دهند. مشابه بودن کلیه دیفراکتوگرام‌های اشعه ایکس در ۵ خاک‌رخ حفر شده در کاربری‌های مختلف و ارتفاع‌های متفاوت، نشان می‌دهد که علت اصلی وجود این کانی‌ها در این خاک‌ها منشأ توارثی

۴. بحث و نتیجه گیری

بررسی کانی‌شناسی رسی خاک‌ها نشان داد که کانی‌های ورمیکولیت، ایلیت، کائولینیت و کلریت در بخش رس ریز و کانی‌های کائولینیت، ایلیت و کلریت

که حاکی از منشأ موادمادری (ساختار زمین‌شناسی) برای این فلز می‌باشد. مقدار سرب هم در تمامی خاک‌رخ‌ها از سطح به عمق روند کاهشی را نشان می‌دهد و بیشترین مقدار آن در خاک سطحی خاک‌رخ‌های ۴ و ۵ که در نزدیکی جاده اصلی و محدوده کارخانه و در مسیر گردوغبار خروجی قرار دارند، می‌باشد. خاک‌های مورد مطالعه فاقد فلزات روی و کروم و فقط در خاک افق‌های سطحی، کادمیوم و نیکل به مقدار ناچیز مشاهده شد. بیشترین مقدار کادمیوم، سرب و نیکل مربوط به افق سطحی خاک‌رخ ۵ می‌باشد که دلیل این امر می‌تواند نزدیک بودن این خاک‌رخ به کارخانه سیمان باشد. غلظت اکثر عناصر سنگین در خاک اراضی نزدیک به کارخانه سیمان شهرستان نکا بیشترین مقدار را داشته و با فاصله گرفتن از کارخانه از غلظت آنها کاسته شده‌است (Darivasi et al., 2015). غلظت مس و نیکل در شش نوع مواد مادری متفاوت در سیسیل ایتالیا توسط Palumbo و همکاران (۲۰۰۰) بررسی و نتایج نشان داد که مس و نیکل بیشتر در بخش احیا شدنی خاک‌ها وجود دارند. همچنین نتایج بررسی خاک‌های سه نقطه در منطقه شهری بریسن استرالیا نشان داد که غلظت عنصر سرب در ۵ سانتی‌متری خاک سطحی تجمع دارد (Hawker & Al-Chalabi, 2000). رفتار فلز مس به ظرفیت تبادل کاتیونی مؤثر، محتوای هماتیت و مواد آلی، و رفتار سرب به ظرفیت تبادل کاتیونی مؤثر، محتوای هماتیت و اکسیدهای منگنز بستگی دارد. اگر چه رفتار کادمیوم، نیکل و روی به سهولت دسترسی فلزات جذب شده بستگی دارد اما به نظر می‌رسد که رفتار آنها تحت تأثیر محتوای رس، لای و مواد معدنی

است. در مطالعه کانی‌شناسی خاک‌های لسی استان گلستان نتایج مشابهی به دست آمد (Amini, Jahromi, 2004; Ajami, 2007; Gherghereh-chi, 2007). به دلیل اقلیم خشک و نبود شرایط هوادیدگی مناسب ترکیب کانی‌های رسی این خاک‌ها به شدت تحت تأثیر کانی‌های رسی مواد مادری آن است. بر اساس نتایج تحقیق Abtahi و Khormali در سال ۲۰۰۳، کانی ورمی‌کولیت در pH زیاد (واکنش قلیایی)، با حضور سلیسیم و منیزیم (Mg و Si) و در شرایطی که حلالیت آلومینیم (Al) کم است ناپایدار است. وجود شرایط آبخویی برای کاهش غلظت K^+ در محیط برای این امر ضروری است که نبودن این شرایط در این خاک‌ها موجب شده است که ایلیت موجود، تغییر و تحول و هوادیدگی چندانی نداشته باشد. کانی کلریت رس غالب خاک‌های نواحی خشک و نیمه خشک با هوادیدگی کم است. این کانی در اثر هوادیدگی به کانی‌های دیگری نظیر مونت‌موریلونیت تبدیل می‌شود (Jakson, 1967). کائولینیت نیز از کانی‌های رسی متداول مناطق حاره‌ای و شبه حاره‌ای است و به طور کلی حضور آن در خاک‌های مناطق خشک منشأ ارثی دارد. با توجه به نتایج جدول ۱ در خاک‌های اطراف کارخانه سیمان، فلزات مس و سرب بیشترین مقدار را دارند. میانگین غلظت مس ۲/۹۸۵ میلی‌گرم در کیلوگرم و میانگین غلظت سرب ۰/۸۰۷ میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد. حد مجاز مقادیر غلظت مس و سرب در خاک بر اساس استاندارد جهانی به ترتیب ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد (Hernandez et al., 2003). روند تغییرات فلز مس در خاک افق‌های سطحی و زیرسطحی بسیار ناچیز بود

و Aridic در استان گلستان توسط Keshavarzi و همکاران (۲۰۰۷) نشان داد که جذب سطحی سرب بیشتر وابسته به کانی‌های رسی خاک است تا اینکه به مواد آلی مرتبط باشد. یکی از دلایل جذب زیاد عنصر سرب، علاوه بر سایر فاکتورهای مربوط به خاک (میزان ماده آلی، نوع و مقدار کانی‌های رسی)، می‌توان اندازه بزرگ شعاع کاتیون عنصر سرب و در نتیجه شعاع هیدراته کوچک و انرژی آبپوشی کم آن دانست، در نتیجه این عنصر به راحتی می‌تواند آب هیدراته را از دست داده و به سطح کانی متصل شود. بعد از سرب، مس سهم زیادی از جایگاه‌های تبادلی را به خود اختصاص داد که با نتایج این پژوهش همخوانی نداشت. به طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که در تمامی غلظت‌ها مقدار جذب سطحی فلز مس توسط بخش رس زیاد ولی نیکل کم می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه، مقدار جذب سطحی فلز مس نسبت به سرب، کادمیوم و نیکل بیشتر می‌شود، در حالی که در تمامی غلظت‌ها مقدار جذب سطحی نیکل نسبت به سه فلز دیگر از همه کمتر می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد که مقدار جذب سطحی فلزات سرب و کادمیوم تقریباً روند مشابهی را نشان می‌دهند و در حالت کلی مقدار جذب سطحی از ترتیب $\text{مس} < \text{سرب} < \text{کادمیوم} < \text{نیکل}$ پیروی می‌کند.

References

Ajami, M., 2007. Soil quality attributes, micropedology and clay mineralogy as affected by land use change and geomorphic position on some loess-derived soils in eastern Golestan Province, Agh-Su watershed. M.Sc. Thesis. Gorgan University

مختلف خاک می‌باشد (هماتیت-کادمیوم، میکا و کوارتز- نیکل، گیبسایت و کلریت- روی) (Covelo *et al.*, 2008). مطالعه تأثیر ویژگی‌های خاک بر جذب و واجذبی تکی و رقابتی در مس و کادمیوم توسط Cerqueira و همکاران (۲۰۱۱) انجام و به این نتیجه دست یافتند که در اکثر خاک‌ها میل ترکیبی یون مس (Cu^{2+}) بیشتر از یون کادمیوم (Cd^{2+}) است. جذب و حفظ Cu^{2+} به pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، حل شدن کربن آلی، کانی‌های ورمیکولیت، کلریت و مقدار کل رس خاک بستگی دارد در حالی که نگهداری یون Cd^{2+} بیشتر تحت تأثیر pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، اکسید منگنز، کانی‌های ورمیکولیت، کلریت و محتوای کل رس خاک می‌باشد که با نتایج این تحقیق همخوانی داشت. در خاک‌های مورد مطالعه، ورمیکولیت باعث جذب زیاد مس شده است که با نتایج Németh و همکاران (۲۰۱۱) همخوانی داشت. تبدیل بخشی از کلریت به ورمیکولیت، باعث افزایش جذب مس می‌شود در حالی که تثبیت پتاسیم و تبدیل ورمیکولیت به ایلیت، و همچنین هیدروکسی آلومینیوم بین‌لایه‌ای از ورمیکولیت پدوژنیکی مانع جذب مس می‌شود. پوشش‌های آهن نیز ممکن است از عواملی باشد که باعث افزایش جذب مس در کانی‌های رسی شود. مطالعه جذب سطحی فلزات سنگین سرب، کادمیم و مس در چند خاک از رژیم‌های رطوبتی Xeric، Udic

of Agricultural Sciences and Natural Resources. 191p.(In Persian).

Al-Chalabi, A.S., Hawker. D., 2000. Distribution of vehicular lead in roadside soils of major roads of Brisbane. Aust. Water, Air, and Soil Pollution 118, 299-310.

- Altfelder, S., Duijnsveld, W.H.M., Streck, T., Meyenburg, G., Utermann, J., 2007. Quantifying the influence of uncertainty and variability on groundwater risk assessment for trace elements. *Vandose Zone J* 6, 668-678.
- Amini Jahromi, H., 2004. Soil physico-chemical and mineralogical properties as affected by different geomorphic positions, on loess parent material in two different climatic regions of Golestan Province. M.Sc. Thesis. Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources. 98p. (In persian).
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of colloid and interface science* 277, 1-18.
- Cerqueira, B., Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F., 2011. Retention and Mobility of Copper and Lead in Soils as Influenced by Soil Horizon Properties. *Pedosphere*, 21 (5), 603-614.
- Cerqueira, B., Covelo, E.F., Andrade, M.L., Vega, F., 2011. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. *Geoderma* 162, 20-26.
- Covelo, E.F., Matías, J.M., Vega, F.A., Reigosa, M.J., Andrade, M.L., 2008. A tree regression analysis of factors determining the sorption and retention of heavy metals by soil. *Geoderma* 147, 75-85.
- Darivasi, S., Saeb, K., Mollashahi, M., 2015. Effects of Distance from Pollutant Sources on Heavy Metal Concentrations around Neka cement Factory Soil. *Journal of Environmental Science and Technology* 17(4), 33-44.
- Erfanmanesh, M., Afyouni, M., 2000. Environmental Pollution: Water, Soil and Air. First Edition, Isfahan, Arkan Publishing. 330p. (In persian).
- Flogeac, K., Guillon, E., Aplincourt, M., 2007. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil, Isotherms and XAFS studies. *Geoderma* 139, 180-189.
- Fonseca, B., Figueiredo, H., Rodrigues, J., Queiroz, A., Tavares, T., 2011. Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil, A comparative study. *Geoderma* 164, 232-237.
- Gherghereh-chi, S., 2007. Micromorphology and genesis of the soils formed on a climo-toposequence, north-south western Golestan Province. M.Sc. Thesis. Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources. 165p. (In Persian).
- Gutierrez, M., Fuentes, H.R., 1991. Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in conditioned clayed soil suspensions. *Journal of Environmental Radioactivity* 13, 271-282.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L., Ulrich, E., 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *The Science of the total Environment* 312: 195-219.
- Ingwersen, J., Streck, T., 2006. Modeling the environmental fate of cadmium in a large waste water irrigation area. *Journal of environmental quality* 35, 1702-1714.
- Jakson, M. L., 1967. *Soil Chemical Analysis*—Prentice Hall Inc. Englewood cliffs, NJ, USA.
- Karathanasis, A.D., 1999. Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. *Soil Science Society of America Journal* 63, 830-838.
- Keshavarzi, A., Fotovat, A., Khorramali, F., Ayoubi, Sh., 2007. Surface adsorption study of heavy metals Pb, Cd and Cu on several soils of Udic, Xeric and Aridic Regime of Golestan Province. *Proceedings of the 10th Congress of Sciences Soil of Iran, Karaj*.
- Khormali, F., Abtahi, A., 2003. Origin and distribution of clay minerals in calcareous arid and semi-arid soils of Fars Province, Southern Iran. *Clay minerals* 38, 511-527.
- Kittrick, J.A., Hope, E.W., 1971. A procedure for particle size separations of soils for x-ray diffraction. *Soil Science Society of America Journal* 35, 621-626.
- Klamberg, H., Matthes, G., Pekdeger, A., 1989. Organo-metal complexes as mobility determining factors of inorganic toxic elements in porous media,

- In: Bar-Yosef, B. *et al.*, (Ed.), Inorganic contaminants in the vadose zone, Springer-Verlag, NY, pp, 3-17.
- Lee, B. D., Carter, B. J., Basta, N. T., Weaver, B., 1997. Factors influencing heavy metal distribution in six Oklahoma Benchmark soils. Soil Science Society of America Journal 61, 218- 223.
- Lindsay, W., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Science Society of America Journal 42, 421-428.
- Mico', C., Recatala', L., Peris, M., Sa'nchez J., 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. Chemosphere Vol 65, 863-872.
- Mohamed Shaheen, S., 2009. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. Geoderma 153, 61-68.
- Németh, T., Jiménez-Millán, J., Sipos, P., Abad, I., Jiménez-Espinosa, R., Szalai, Z., 2011. Effect of pedogenic clay minerals on the sorption of copper in a Luvisol B horizon. Geoderma 160, 509-516.
- Palumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., Neri R., Wilson, J., 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. Geoderma 95, 247-266.
- Rahmanian, M., Jahantab, E., Gholamzadeh, M., 2020. Evaluation of heavy metals contamination, lead and manganese in the around soils of Yasouj Cement Factory. Journal of Natural Environment, 73(1), 37-48.
- Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., Shariatmadari, H., 2013. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. Geoderma 192, 249-253.
- Sipos, P., Balazs, R., Németh, T., 2018. Sorption properties of cd, cu, pb and zn in soils with smectitic clay mineralogy. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences 13, 175-186.
- Wang, X.S., Qin, Y., Sang, S.X., 2005. Accumulation and sources of heavy metals in urban topsoils, a case study from the city of Xuzhou, China. Environmental Geology 48, 101-107.