

Geochemistry some of heavy elements in rocks, sediments, and soils of Jableh sheet 1: 50,000 / Syria / and their environmental impact

Dr. Ahlam Ibrahim*
Dr. Mohammad Saied Al-Masri**
Afraa Ghadeer***

(Received 28 / 6 / 2021. Accepted 27 / 12 / 2021)

□ ABSTRACT □

This research focuses on determining the concentration of some heavy elements (lead, zinc, copper, and cadmium) in different types of rocks, soils, and sediments in geological sheet of Jableh. The mineralogical content was determined using the X-ray diffraction technics (XRD), and the concentration of the elements was determined using the wave polarograph device in the laboratories of the Syrian Atomic Energy Authority in Damascus.

The results of XRD analyzes confirmed the control of calcite over most of the rock formations and sediments, followed by quartz, and varying proportions of clay mineral (Illite, kaolinite, montmorillonite), and some zeolitic phases (natrolyte, jesmondine, phyllibsite) appeared in sediments and soils.

The results of Polarograph showed a decrease in cadmium concentration, due to the decrease in cadmium concentration in the source rocks in the study area, while the concentration of zinc, copper, and lead varied according to the different mineralogical composition of the samples, where the concentration of elements increases with the increase of clay and zeolitic minerals.

Pollution indicators indicated the presence of moderate pollution with zinc and copper in some samples. This pollution is due to human and industrial activities in the study area, and it is not related to geological processes only.

Keywords: Geochemistry heavy elements, rocks, sediments and soil, Environmental impact, Jableh sheet.

* Assistant Professor ,Department Of Geology, Faculty of Science, Tishreen University, Syria.
ahlam.ibrahim@yahoo.fr

** Professor, Department of protection and safety Atomic Energy Commission , Syria.
mshmasri@aec.org.sy

*** PhD student , Department Of Geology , Faculty of Science , Tishreen University , Syria .
otmail.coh@81.afraam

جيوكيمياء بعض العناصر الثقيلة في صخور، رسوبيات، وترب رقعة جبلة 1:50000 /سورية/ وأثرها البيئي

د. أحلام إبراهيم *

د. محمد سعيد المصري **

عفرأء غدير ***

(تاريخ الإيداع 28 / 6 / 2021. قُبِلَ للنشر في 27 / 12 / 2021)

□ ملخّص □

يركز البحث على تحديد تركيز بعض العناصر الثقيلة (الرصاص، الزنك، النحاس، والكاديوم) في أنواع مختلفة من الصخور، التربة، والرسوبيات في رقعة جبلة الجيولوجية. تم تحديد المحتوى الفلزي باستخدام جهاز الانعراج الأشعة السينية (XRD)، وتحديد تركيز العناصر الثقيلة باستخدام جهاز البولاروغراف الموجودين في مخابر هيئة الطاقة الذرية السورية في دمشق.

أثبتت نتائج تحاليل XRD سيطرة الكالسييت على معظم التشكيلات الصخرية، والرسوبات، يليها الكوارتز، ونسب متفاوتة من الفلزات الغضارية (الإلبيت، الكاولينيت، المونتموريللونيت)، كما ظهرت بعض الأطوار الزيوليتية (ناتروليت، جيسموندين، فيلبيسيت) في الرسوبيات، والتربة.

بينت نتائج البولاروغراف انخفاض تركيز الكاديوم، ويرجع ذلك لانخفاض تركيز الكاديوم في الصخور المصدر الموجودة في منطقة الدراسة، بينما تفاوت تركيز الزنك، والنحاس، والرصاص باختلاف التركيب الفلزي للعينات، حيث يزداد تركيز العناصر الثقيلة بازدياد الفلزات الغضارية، والزيوليتية.

بينت مؤشرات التلوث وجود تلوث متوسط بالزنك، والنحاس في بعض العينات، ويرجع هذا التلوث إلى الأنشطة البشرية والصناعية في منطقة الدراسة .

الكلمات المفتاحية: جيوكيمياء العناصر الثقيلة، صخور، رسوبيات وترب أثر بيئي، رقعة جبلة.

* أستاذ مساعد- قسم الجيولوجيا- كلية العلوم- جامعة تشرين- سورية ahlam_ibrahim@yahoo.fr

** أستاذ- قسم الوقاية والأمان- هيئة الطاقة الذرية- سورية. mmsmasri@aec.org.sy

*** طالبة دكتوراه- قسم الجيولوجيا- كلية العلوم- جامعة تشرين- سورية. otmail.coh@81.afraam

مقدمة

يعد التلوث بالعناصر الثقيلة مشكلة بيئية خطيرة على نطاق واسع بسبب الخصائص الثابتة وغير القابلة للتحلل لهذه الملوثات. وتشكل هذه العناصر أحد المكونات الطبيعية في الصخور، ولكن نتيجة لظروف التجوية يتم نقلها إلى التربة والرواسب، حيث يتم استكمالها بالعناصر الناشئة عن النشاط البشري مثل التحضر والتصنيع والنقل وإنتاج الطاقة، فتصبح من الملوثات الهامة للبيئة إذا كانت موجودة بكميات تتجاوز التركيز الطبيعي [1].

يعتمد تركيز العناصر الثقيلة في الخلفية الطبيعية للتربة على التشكيلات الجيولوجية والعمليات التي تشكل التربة [2]، وقد يكون للصخور أحياناً تأثير كبير على تركيز هذه العناصر في التربة [3].

تعد التجوية الكيميائية للصخور إحدى العمليات الرئيسية في الدورة الجيوكيميائية للعناصر [4]. لا يتطلب فهم عمليات التجوية الصخرية. وتكوين الرواسب، والترب معرفة جيدة بالسلوك الجيوكيميائي للعناصر أثناء التجوية فحسب، بل يتطلب أيضاً فهم عمليات إعادة توزيع، وتكون الرواسب، والترب، حيث يمكن أن يوفر تحديد مثل هذه العمليات معلومات أساسية للإدارة البيئية، خاصة في المناطق الساحلية التي تخضع لضغوط التنمية.

يتم امتصاص العناصر الثقيلة بواسطة الفلزات الغضارية، ويمكن أن تتشكل معقدات مع المركبات العضوية أو قد تترسب مع الأكاسيد، والهيدروكسيدات. نظراً لأن العديد من العناصر تظهر بشكل طبيعي في المواد التي تتعرض للتجوية، بسبب وجودها في الصخور، فإن التأثير النسبي للمصادر الطبيعية والبشرية على جيوكيميا الرسوبيات الساحلية ليس واضحاً دائماً، لذلك يتطلب التقييم المنهجي لتوزيع العناصر في مثل هذه البيئة التمييز بين العناصر الثقيلة المنبعثة من العمليات الطبيعية، وتلك التي أدخلتها الأنشطة البشرية.

يمكن أن تكون كميات العناصر الثقيلة في النظم الطبيعية ذات أهمية بيئية، لأنها قد تؤدي إلى تلوث المياه السطحية، والمياه الجوفية الضحلة عند ارتفاعها، بالإضافة إلى ذلك يمكن للكائنات البحرية والنباتات في البيئات الساحلية أن تمتص العناصر الثقيلة، مما يزيد من إمكانية إدراج هذه العناصر في السلسلة الغذائية.

تعد المناطق الساحلية من أكثر الأماكن أهمية للسكان، فهي تتأثر بالعديد من الأنشطة، مثل الإسكان، الصرف الصحي، التخلص من النفايات، والصناعات. في العديد من الحالات، خاصة المتاخمة للمناطق الحضرية الكبرى والمناطق الزراعية، تكون الرواسب ملوثة ويعاني النظام البيئي من آثار ضارة. تعد رقعة جيلة الجيولوجية من المناطق الساحلية الهامة التي تشهد في الوقت الحالي نشاطاً صناعياً وزراعياً، بالإضافة إلى وجود مكب نفايات البصة، الأمر الذي يؤدي إلى حدوث تلوث بالعناصر الثقيلة، كما تساعد الطبيعة الجيولوجية، والهيدروجيولوجية لمنطقة الدراسة في انتشار وحركة العناصر الملوثة، تساهم هذه الظروف في تدهور الوضع البيئي في منطقة الدراسة. تؤدي هذه العناصر إلى تغير سلبي يطرأ على أحد مكونات النظام البيئي، والذي ينتج عن النشاط الإنساني الحيوي، والصناعي.

أهمية البحث وأهدافه

تحتوي المصادر الطبيعية (الصخور بأنواعها) كميات مختلفة من العناصر الثقيلة، قد تؤدي إلى ظهور هذه العناصر بتركيز مرتفع نسبياً، إلا أن ما يؤثر على البيئة ويزيد من مشاكلها هي المصادر الصناعية أي ما يدخله العامل البشري من هذه العناصر إلى البيئة، لذلك تتجلى أهمية البحث بدراسة الأثر البيئي الناتج عن زيادة تركيز العناصر الثقيلة في

التربة، والتي تنعكس على الموارد الاقتصادية الهامة في منطقة الدراسة التي تشكل جزءاً من حوض الساحل الذي يعتبر من أهم المناطق الزراعية في سورية، وتحديد المناطق الأكثر تلوثاً وأسباب التلوث.

تتلخص أهداف هذه الدراسة بالآتي:

- 1- تحديد تركيز ومتوسط توزيع العناصر الثقيلة (الرصاص، الزنك، الكاديوم، والنحاس) في عينات الصخور، الرسوبيات، والتربة المأخوذة من منطقة الدراسة.
- 2- تقييم حالة التلوث بالعناصر الثقيلة في منطقة الدراسة.

طرائق البحث ومواده

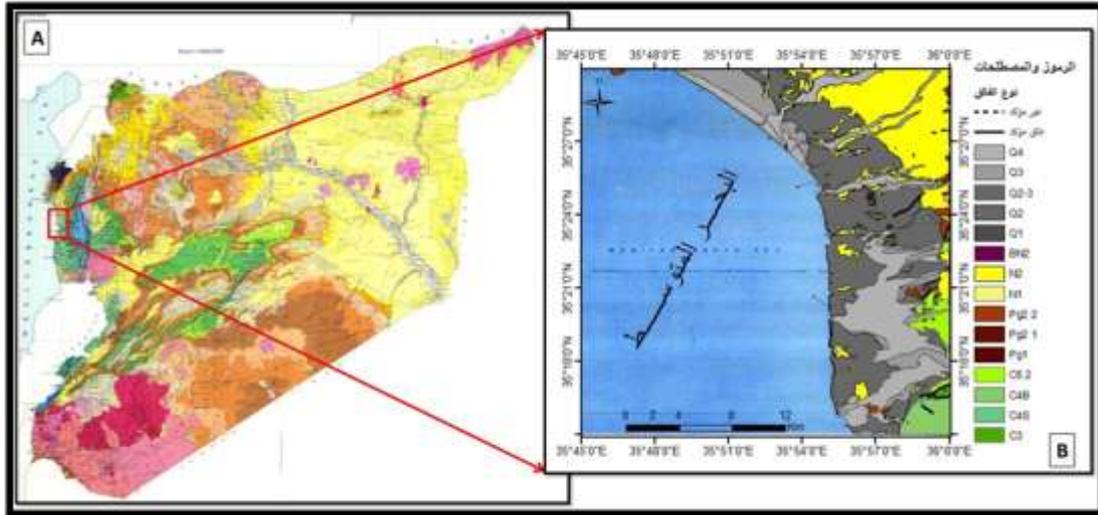
تضمنت الدراسة أعمالاً حقلية، ومخبرية، حيث تم القيام بمجموعة من الجولات الحقلية ضمن منطقة الدراسة، وجمع عدد من العينات الصخرية، الرسوبيات، والتربة.

أجريت الدراسة على 24 عينة، من مواقع مختلفة، وتشكيلات صخرية مختلفة التركيب، وتم تحديد إحداثيات مواقع أخذ العينات باستخدام جهاز GPS. تضمنت المرحلة المخبرية تحضير العينات للتحليل الفلزية، والكيميائية، حيث جففت العينات، وتم طحنها، ونخلها، ثم قسمت كل عينة إلى قسمين. خضع القسم الأول إلى تحليل فلزية، باستخدام جهاز الأشعة السينية الانعراجية (XRD)، وذلك لمعرفة النسب المئوية للمحتوى الفلزي لتلك العينات. خضع القسم الثاني للتحليل بجهاز البولاروغراف لتحديد محتوى العينات من عناصر الرصاص، الزنك، الكاديوم، والنحاس، أجريت التحاليل الفلزية، والكيميائية في مخابر هيئة الطاقة الذرية السورية بدمشق.

الوضع الجيولوجي لمنطقة الدراسة:

تقع منطقة الدراسة (رقعة جيلة الجيولوجية) في الجزء الشمالي الغربي من القطر العربي السوري بمحاذاة البحر المتوسط بين رقعتي اللاذقية وبانياس الشكل (1)، يحدها من الشرق الجبال الساحلية ومن الغرب البحر المتوسط، من الشمال حوض نهر الكبير الشمالي، ومن الجنوب منطقة بانياس [5].

تتميز جيلة بمناخ متوسطي. يبلغ معدل الهطول السنوي فيها ما بين (700 - 1500 mm) سنوياً تبعاً للارتفاع عن سطح البحر [6].



الشكل (1) موقع منطقة الدراسة (A) الخارطة الجيولوجية لسورية بمقياس [7]1:1000.000،
(B) خارطة جبلية الجيولوجية بمقياس [8] 1:50.000.

ينكشف الكريتاسي في مناطق محدودة من جنوب شرق خارطة جبلية 1:50000، وتعود أقدم الرسوبيات المتكشفة إلى الجزء العلوي من تشكيلة عين البيضاء التي تمثل الألبان، وتتألف من تتابع الحجر الكلسي الدولوميتي، والدولوميت المارلي، والدولوميت بسماكة تصل حتى 70 m. ويتألف السينومانيان من تناوب طبقات سمكية من الحجر الكلسي، أو الدولوميت مع المارل، والحجر الكلسي المارلي الحاوي على جيودات من الصوان. لا تتكشف رسوبيات التورونيان، والسينونيان (كونياسيان، سانتونيان، وكامبانيان) الأدنى في رقعة جبلية. تتكشف رسوبيات السينونيان الأعلى (الماستريختيان) في الجزء الجنوبي الشرقي من جبلية، وتتألف من مارل رملي إلى حواري، وحجر كلسي حواري بسماكة 30 m [5].

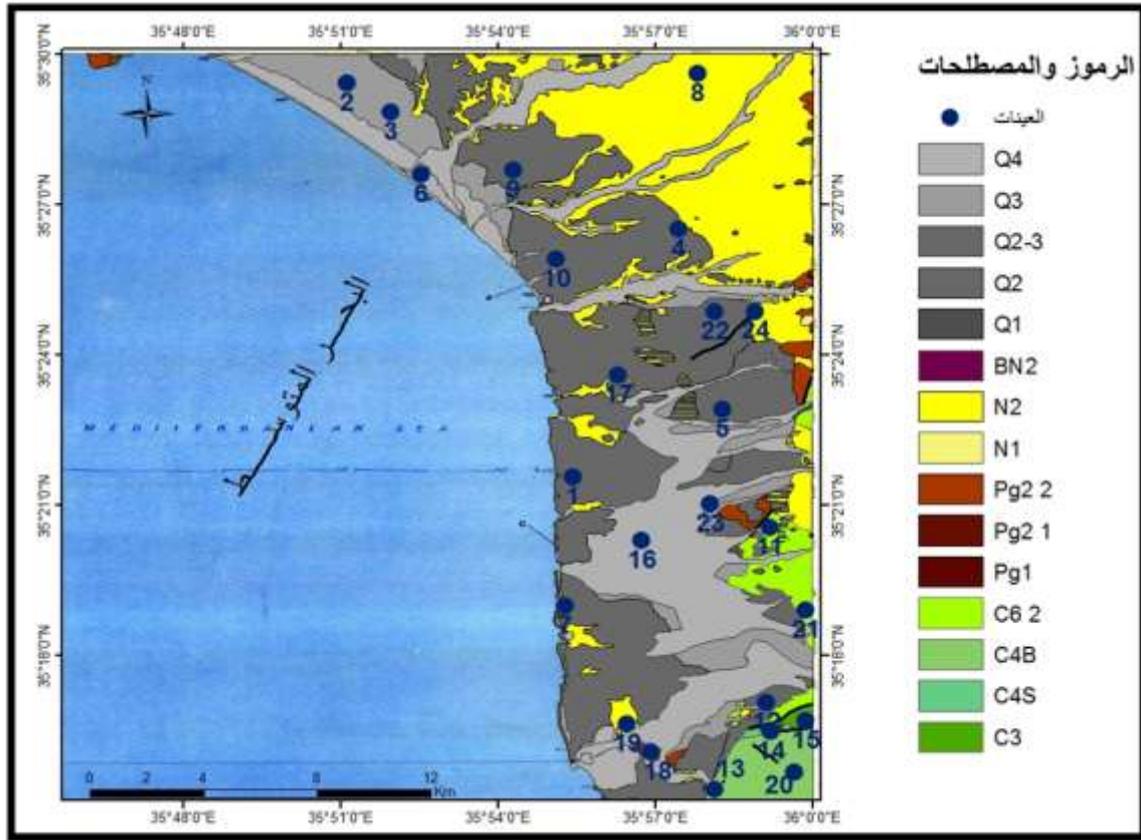
تتكشف رسوبيات الباليوجين في الجزء الشرقي من سهل جبلية وكذلك في التلال الصغيرة وعلى المنحدرات. يتألف الباليوجين من مارل حواري وحجر كلسي ومارل رملي.

تتمثل تكتشفات النيوجين برسوبيات الميوسين (N1) غير المتمايز، والبليوسين (N2)، حيث بدأ ترسيب الأكيثانيان الأسفل في بيئة بحرية، وتوضع مارل حواري جزئياً وحامل للصوان باتجاه الأعلى، تتناوب هذه الرسوبيات مع حجر كلسي مارلي وحجر كلسي صفائحي، تتراوح السماكة بين 5-50 m. تتألف رسوبيات البليوسين من وتيرة واحدة من المارل ومن حجر سلتي بحري ومن حجر رملي متطبق (رملي كلسي)، تتصف توضعات البليوسين مورفولوجياً بالسفوح ذات الانحدار الخفيف واللون الرمادي-البني [5].

تظهر الصخور البركانية البليوسينية على بعد (4 Km) شرق مدينة جبلية، وحول بلدة السفريقية. تتألف التوضعات البركانية من بازلت أوليفيني، امتلأت الفراغات الغازية بالناتوليت، أما البازلت المكتشف غرب بلدة السفريقية فيتألف من بريشيا طفية غنية بالبازلت ناتج عن جدار اندفاعي نشأ بعد توضع الحجر السلتي البليوسيني البحري. تعتبر رسوبيات الرباعي من أكثر الصخور انتشاراً في رقعة جبلية لأنها تغطي أكثر من 50 % من السطح، وهي تعود في منشئها إلى توضعات برولوفيال، نهريّة، بحرية، ريحية وكولوفيال [5].

النتائج والمناقشة

يبين الجدول (1) نتائج تحاليل الدراسة، والمتمثلة بإحداثيات العينات، وتركيز العناصر الثقيلة (الكاديوم، الزنك، الرصاص، والنحاس)، بالإضافة إلى رقم العينات المخبري لتحاليل XRD. تم إسقاط مواقع العينات على خارطة منطقة الدراسة باستخدام برنامج Arc GIS كما هو موضح في الشكل (2).



الشكل (2) خارطة جيولوجية لمنطقة الدراسة موضح عليها مواقع أخذ العينات بمقياس 1:50.000.

الجدول (1) نتائج تحاليل العناصر الثقيلة في عينات منطقة الدراسة بوحدة (ppm)

Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Cd ppm	إحداثيات العينات		وصف العينة جغرياً	رقم العينات المخبري XRD	رقم العينة
				E	N			
80±8	10±1.2	72±8	<0.05	35° 55' 26.07"	35° 21' 32.39"	تربة زراعية رباعية	38803	1
80±8	12±1.2	64±8	<0.05	35° 51' 7.9"	35° 29' 24.1 "	رسوبيات رباعية	38804	2
20.8±2	6.4±0.8	40±4	<0.05	35° 51' 58.2"	35° 28' 49.5"	رسوبيات رباعية	38805	3
24±2.4	4.8±0.4	40±4	<0.05	35° 57' 27.48"	35° 26' 30.1"	رسوبيات رباعية	38806	4
30±3.2	5.6±0.4	52±4	<0.05	35° 58' 17.38"	35° 22' 53.89"	رسوبيات رباعية غامقة اللون	38807	5
24±2.4	4.8±0.4	30±3.2	<0.05	35° 52' 33.09"	35° 27' 34.96"	رسوبيات رباعية رملية مع حصي	38808	6

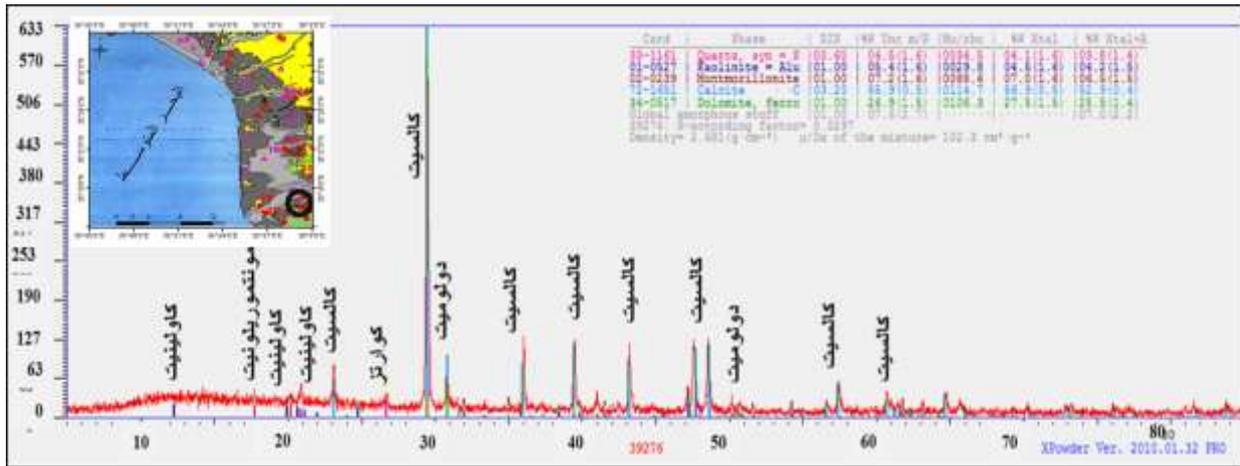
18±2	4.8±0.4	29.2±2.8	<0.05	35° 55' 17.75"	35° 18' 57.71"	رسوبيات رباعية	38809	7
26±2.8	6.4±0.8	25.6±2.4	<0.05	35° 57' 49.1"	35° 29' 36.38"	حجر رملي كلسي (بليوسين)	38810	8
8.8±0.8	<0.1	52±4	<0.05	35° 54' 18"	35° 27' 40"	حجر رملي رباعي	39271	9
<0.05	4±0.4	124±12	<0.05	35° 55' 6.8"	35° 25' 53.33"	رسوبيات رباعية	39272	10
17.2±1.6	<0.1	184±20	<0.05	35° 59' 11.13"	35° 20' 32.37"	مارل حواري (سينونيان أعلى)	39273	11
11.2±1.2	<0.1	136±12	<0.05	35° 58' 2.41"	35° 17' 54.51"	رسوبيات رباعية	39274	12
40±4	<0.1	72±8	<0.05	35° 58' 8.56"	35° 15' 18.55"	حجر كلسي مع صوان (سينونيان)	39275	13
4±0.4	<0.1	60±8	<0.05	35° 59' 12.93"	35° 16' 27.33"	حجر كلسي مع صوان (سينونيان)	39276	14
6.4±0.8	<0.1	56±4	<0.05	35° 59' 52.08"	35° 16' 40.95"	حجر كلسي مع عضويات (البيان)	39277	15
5.6±0.4	<0.1	84±8	<0.05	35° 56' 45.2"	35° 20' 16.14"	رسوبيات رباعية	39278	16
12.4±1.2	<0.1	44±44	<0.05	35° 56' 17.32"	35° 23' 35.04"	حجر رملي رباعي	39279	17
4.8±0.4	<0.1	104±104	<0.05	35° 56' 55.47"	35° 16' 3.55"	حجر كلس مارلي (أيوسين أوسط)	39280	18
13.2±1.2	<0.1	68±68	<0.05	35° 56' 28.08"	35° 16' 36.28"	حجر كلسي (بليوسين)	39281	19
23.6±2.4	<0.1	56±16	<0.05	35° 59' 39.91"	35° 15' 38.76"	حجر كلسي رملي مع صوان (سينومانيان)	39282	20
13.2±1.2	<0.1	34.4±3.6	<0.05	35° 59' 52.89"	35° 18' 52.81"	حجر كلسي رملي حاوي فوسفات (أسفل السينونيان)	39283	21
37.2±3.6	<0.1	72±12	<0.05	35° 58' 3.38"	35° 21' 0.6"	رسوبيات بازلتية	39285	22
8.4±0.8	<0.1	80±8	<0.05	35° 58' 8.16"	35° 24' 50.39"	بازلت نيوجيني فاسد	39284	23
40±4	<0.1	52±4	<0.05	35° 58' 54.73"	35° 24' 51.24"	بازلت نيوجيني	39286	24

1. الدراسة الفلزية:

يعد دراسة التركيب الفلزي لصخور المصدر، والترتب، والرسوبيات في منطقة الدراسة، من الطرق المهمة للتمييز بين شدة تأثير عوامل تكوين التربة على مادة المصدر، وما يلي كمؤشر على عمليات التجوية وتكوين التربة والرواسب وتطورها، حيث ترتبط الرسوبيات، وفلزات التربة ارتباطاً وثيقاً من حيث أصلها وتكوينها بطبيعة الصخور الأم، تركيبها الفلزي، وعمليات التجوية. وتساهم الدراسة الفلزية في فهم الوضع الجيوكيميائي للبيئة الجيولوجية، ويساعد هذا الفهم بدوره في تأكيد مصدر، توزع، وادمصاص العناصر الثقيلة،

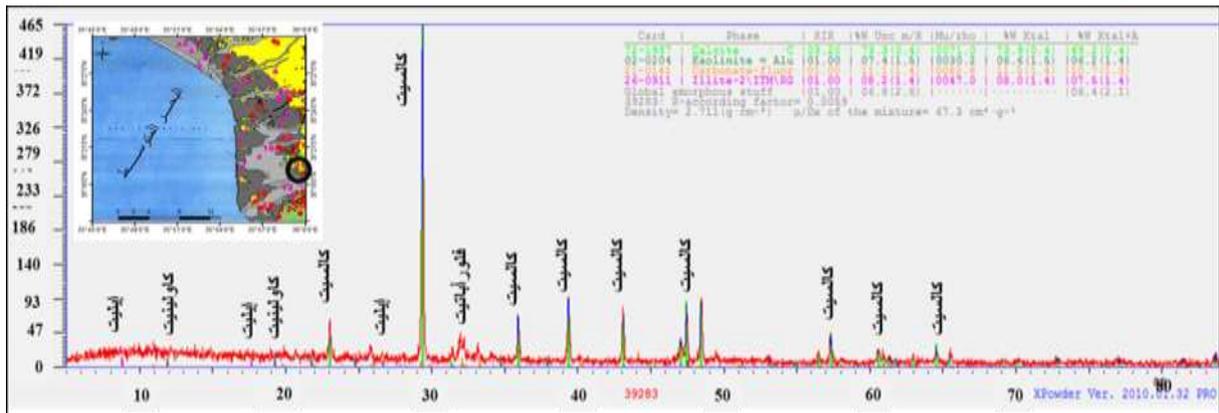
1.1. نتائج تحليل الـ XRD في العينات الصخرية:

تظهر نتائج التحاليل أن فلز الكالسيت CaCO_3 هو الطور الفلزي السائد في عينات الصخور الرسوبية في رقعة جبلة بنسبة تراوحت بين (50.9 – 100%) مترافق مع فلز الكوارتز SiO_2 . تم تحديد فلز الكالسيت في العينة رقم 14 (حجر كلسي مع صوان)، على أساس الانعكاس القاعدي (104)، وعند الزاوية ($2\theta = 29.43$)، وتم تحديد فلز الكوارتز على أساس الانعكاس القاعدي (001)، وعند الزاوية ($2\theta = 26.67$)، كما ظهر فلز الدولوميت CaMgCO_3 في العينة رقم 14 (حجر كلسي مع صوان) بنسبة 25.5 %، وتم تحديده على أساس الانعكاس القاعدي (104)، وعند الزاوية ($2\theta = 30.99$)، وظهرت فلزات عضارية (كاوولينييت، ومونتوريلونيت) بنسب منخفضة كما هو مبين الشكل (3).



الشكل (3) نتائج تحليل الأشعة السينية الانعراجية للعينة 14 (حجر كلسي مع صوان).

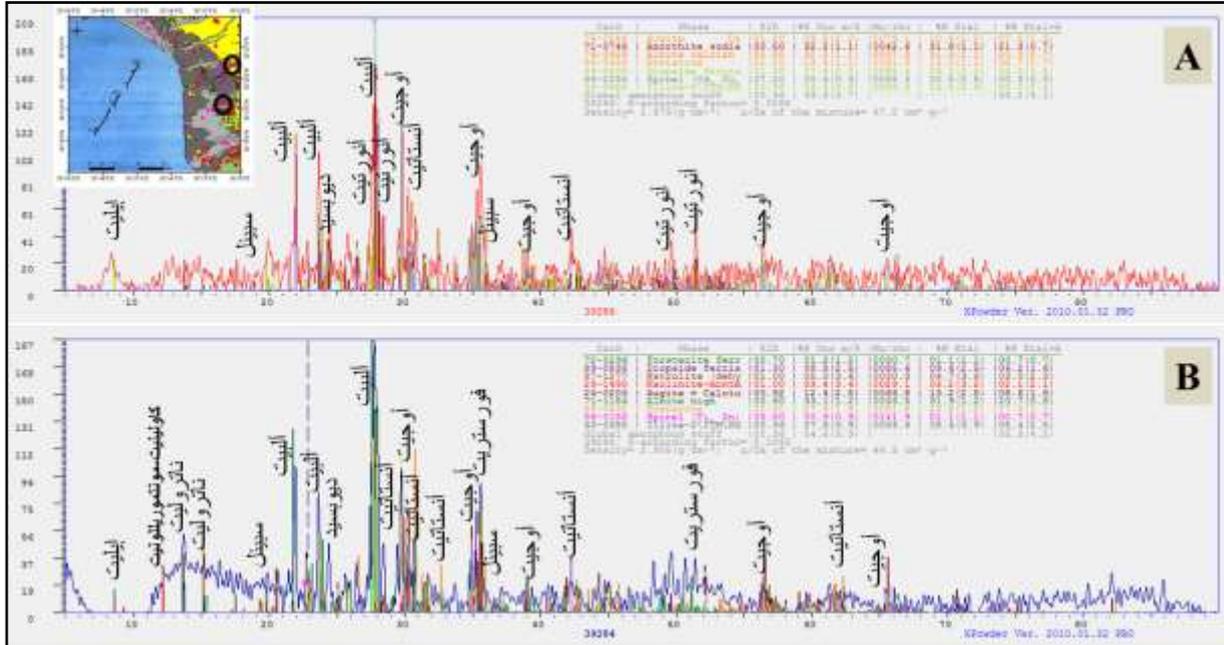
بينت تحاليل XRD وجود فلز فوسفاتي هو الفلوراأباتيت ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ fluoraapatite) في العينة رقم 21 (حجر كلسي فوسفاتي) بنسبة 10.7 %، وتم تحديده على أساس الانعكاس القاعدي (112)، وعند الزاوية ($2\theta = 32.25$) كما هو موضح في الشكل (4).



الشكل (4) نتائج تحليل الأشعة السينية الانعراجية للعينة 21 (حجر كلسي فوسفاتي) التابعة للسينونيان.

تظهر نتائج تحاليل XRD في العينة رقم 24 (بازلت قرب بلدة السفرقية) فلزات الألبيت ($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ، الأنورتيت $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ، الأنستاتيت $\text{Fe}_{0.498}\text{Mg}_{1.502}\text{O}_6\text{Si}_2$ ، الأوجيت $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ ، الديوبسيد $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ، الإيليت $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ، السبيل $\text{Al}_2\text{O}_4(\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})$ كما هو مبين في الشكل (5، A). يتشابه

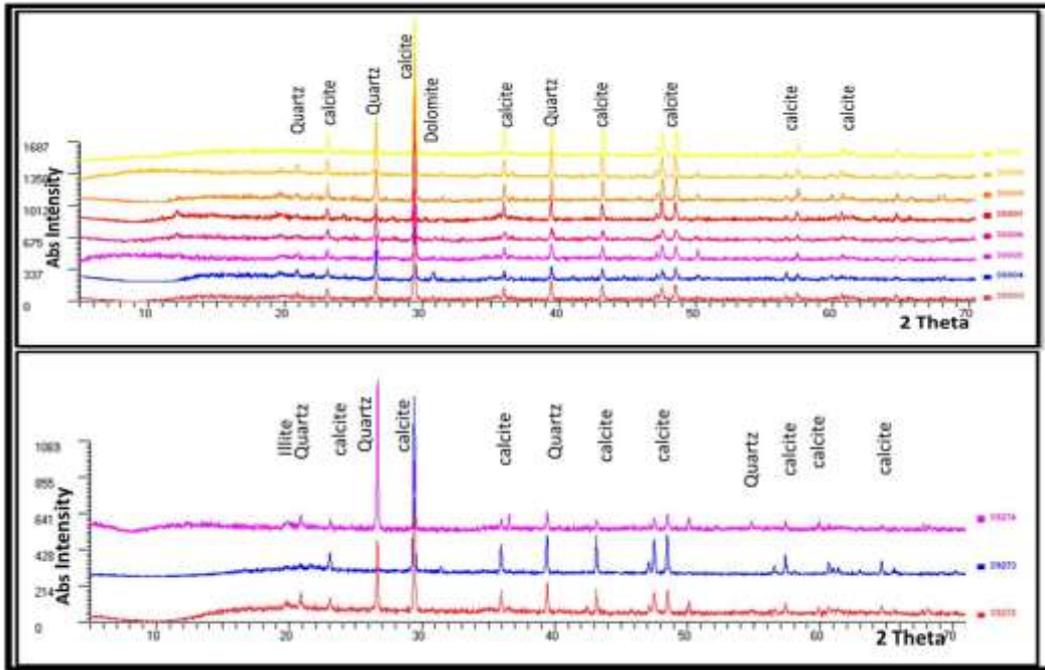
التركيب الفلزي للعينة رقم 23 (بازلت فاسد مأخوذة من قرب مدينة جبلة) مع عينة البازلت رقم 24، ولكنها كانت أشد فساداً يتجلى ذلك بظهور فلز ناتروليت الزيوليتي $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_2$ ، وفلز كاولينيت-مونت موريللونيت كما هو مبين في الشكل (5، B).



الشكل (5) A: نتائج تحليل الأشعة السينية الانعراجية للعينة رقم 23 (بازلت نيوجيني مأخوذة بالقرب من بلدة السفريقية). B: نتائج تحليل الأشعة السينية الانعراجية للعينة رقم 24 (بازلت نيوجيني فاسد مأخوذة بالقرب من مدينة جبلة).

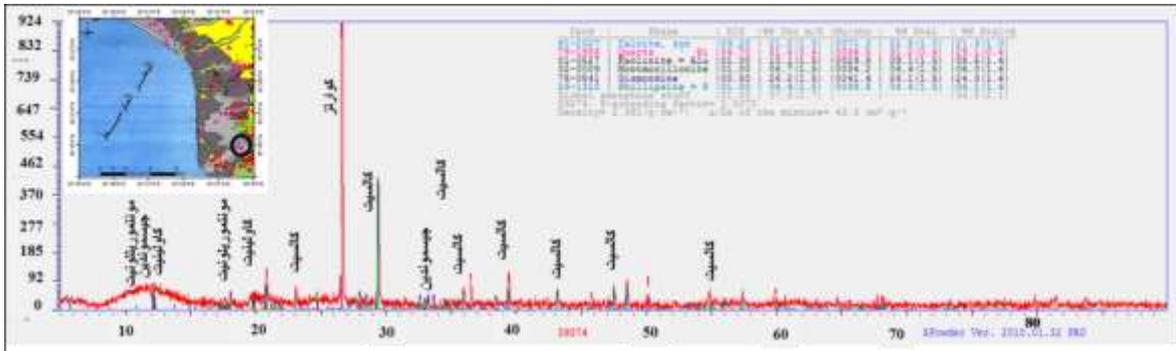
2.1. نتائج تحليل الـ XRD في التربة والرسوبيات :

تظهر نتائج التحليل بعد المعالجة وتحديد الأطوار الفلزية، والمبينة في الشكل (6) سيطرة فلز الكالسيت CaCO_3 في رسوبيات، وتربة رقعة جبلة بنسبة بلغت حوالي (49-96.7%)، والطور المترافق هو الكوارتز (SiO_2) بنسبة بلغت (4.5-57%).



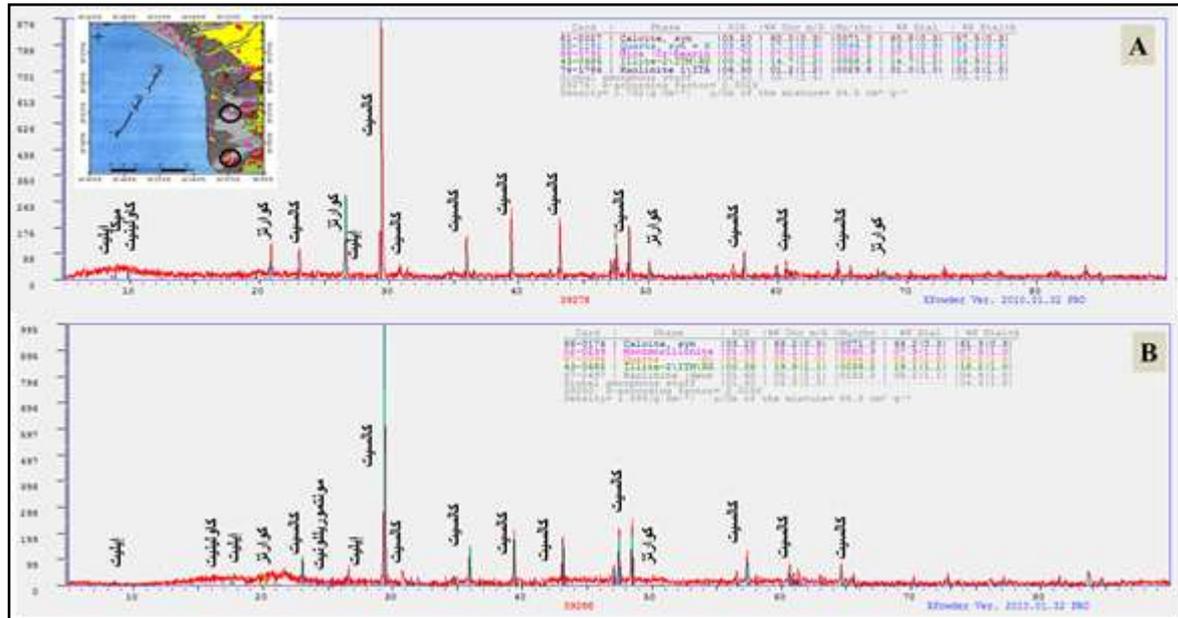
الشكل (6) مخططات XRD لعينات التربة، والرسوبيات في رقعة جبلة.

يبين الشكل (7) ارتفاع نسبة فلز الكوارتز في العينة 12 (رسوبيات رباعية) القريبة من مناطق انتشار التشكيلات الصخرية الكريتاسية في الجنوب الشرقي من الرقعة، وقد يرجع مصدر فلز الكوارتز إلى الجيودات والسويات الصوانية المرافقة للتشكيلات الصخرية الكريتاسية كربوناتية التركيب سهلة الانحلال، حيث ينحل الكالسيوم بفعل عوامل التجوية (أمطار، وانحدار طبوغرافي)، ويبقى الكوارتز المقاوم للتجوية، فيتم نقله لاحقاً إلى الرسوبيات.



الشكل (7) نتائج تحليل الأشعة السينية الانعراجية للعينة رقم 12 (رسوبيات).

يبين الشكل (8، B-A) ارتفاع نسبة فلز الإيليت في العينة 16 (رسوبيات رباعية)، والعينة رقم 18 (حجر كلسي مارلي) حيث أن الصخور الرسوبية في منطقة الدراسة ذات منشأ بحري، وعادة ما يكون الإيليت موروثاً من الصخور الأم [9]، وبالتالي يرجع وجوده لتجوية الصخور البركانية (البازلتية) الموجودة بالقرب من موقع العينة رقم 16، وبمشاركة الحجر الكلسي والمارلي البحري المنشأ.



الشكل (8) A: نتائج تحليل الأشعة السينية الانعراجية للعينة رقم 16 (رسوبيات رباعية).
B: نتائج تحاليل الأشعة السينية الانعراجية للعينة رقم 18 (حجر كلسي مارلي أوسين أوسط).

كما ظهرت أطوار زيوليتية (جيسموندين، فيليبسيت)، وفلزات غضارية (إيليت، كلوريت، كاؤولينيت، ومونتموريلونيت). يلاحظ ظهور فلز المونتموريلونيت (السمكتيت) في أغلب العينات، ويرجع ذلك لتوفر ظروف تجوية معتدلة إلى منخفضة في منطقة الدراسة، وتوافر الوسط القلوي الناتج عن زيادة نسبة الكربونات في معظم العينات مع توافر تركيز عال من Mg^{+2} ، Si^{+4} المتحرر من الصخور البازلتية في منطقة الدراسة، والمناطق المجاورة لها [8]. يعزى انخفاض نسبة الكلوريت في العينات إلى انخفاض درجة ثباته واستقراره، أو صعوبة تمييز الكميات القليلة منه، وخاصة مع وجود المونتموريلونيت، والكاولينيت.

نجد من خلال الدراسة الفلزية لجميع مخططات XRD في منطقة الدراسة، ولكن تم عرض المخططات التي أظهرت تباين في التركيب الفلزي مقارنة ببقية العينات، بأن منطقة الدراسة تتميز برسوبات كربوناتية ناتجة عن تجوية الصخور كربوناتية التركيب المسيطرة في رقعة جبلية، ويلاحظ اختلاف نسبة الكالسيت، الكوارتز، والغضاريات في الرسوبيات، والتربة في العينات اعتماداً على نوعية الصخر الكلسي، ونسبة الشوائب الموجودة فيه. يوجد الكوارتز في الرسوبيات على اعتباره فلز مقاوم للتجوية مصدره تجوية التشكيلات الصخرية الحاوية على جيودات وسويات صوانية، أما في العينات الصخرية فيرجع لوجود عقد صوانية، وتداخلات سيليسية ضمن التشكيلات الصخرية. تعد التغيرات المناخية في منطقة الدراسة أحد العوامل المؤثرة في التجوية الكيميائية التي تتعرض لها التشكيلات الصخرية [4]، قد يسود في منطقة الدراسة مناخ جاف أحياناً، ويكون الشتاء قصيراً، فلا تكفي كمية الأمطار للغسيل التام لكربونات الكالسيوم، وبالتالي تتجمع في التربة، والرسوبيات، يؤدي ارتفاع نسبة الكربونات إلى زيادة قيم pH، وبالتالي يكون ماء التربة قلوياً [10]، فيسيطر فلز المونتموريلونيت على التربة، والرسوبيات. يلاحظ وجود فلز الكاولينيت بالرغم من أن الظروف المناخية غير ملائمة لتشكل الكاولينيت في منطقة الدراسة، حيث أنه يتشكل تحت ظروف التجوية الشديدة، والمناطق ذات معدلات الأمطار المرتفعة وقيم pH الحامضية، فمن المرجح أن فلز الكاولينيت منقول وليس من نواتج

التجوية، أو أنه تشكل في ظروف سابقة كانت مناسبة لتشكله، أو تمت إضافته إلى للتربة، والرسوبيات عن طريق عمليات النقل المختلفة [11].

2. جيوكيمياء العناصر الثقيلة:

تم تحديد تركيز عناصر الرصاص، الكاديوم، النحاس، والزنك في أنواع مختلفة من الصخور، والرسوبيات كما هو موضح في الجدول (1)، يلاحظ تباين في تركيز العناصر في الرواسب والتربة والصخور في منطقة الدراسة. تدخل العناصر إلى البيئة المائية من خلال تجوية التشكيلات الجيولوجية، أو بسبب الأنشطة البشرية التي تسببها النفايات السائلة الصناعية، ومياه الصرف الصحي المنزلية، ونفايات التعدين. يعد الرصاص والكاديوم سامين للكائنات الحية حتى بتركيزات منخفضة جداً كما هو مبين في الجدول (2)، في حين يعد الزنك، والنحاس من المكونات الأساسية بيولوجياً والطبيعية للنظم المائية، ولا يصبحان سامين، بشكل عام، إلا بتركيزات عالية جداً [12].

الجدول (2) الوفرة الطبيعية للعناصر الثقيلة المدروسة في القشرة الأرضية، والتركيز المسموح به لهذه العناصر في التربة حسب منظمة الصحة العالمية (WHO).

العنصر	Cd	Pb	Cu	Zn
الوفرة الطبيعية في القشرة الأرضية ppm [13].	0.15	14	55	70
الحدود القصوى المسموح به للعناصر الثقيلة في التربة ب ppm حسب منظمة الصحة العالمية (WHO، 2011) [14].	1-3	50-300	50-140	150-300

1.2. الكاديوم:

يعد متوسط تركيز الكاديوم في القشرة الأرضية منخفضاً، ويتراوح بين (0.1-0.2 ppm) [15]، بينت نتائج التحاليل انخفاض تركيز الكاديوم في جميع العينات، لم يتم تحسس عنصر الكاديوم ضمن حدود تحسسه والبالغة (0.05 ppm)، ويعزى هذا الانخفاض في منطقة الدراسة لانخفاض تركيزه في الصخور المصدر الموجودة في منطقة الدراسة.

2.2. الرصاص:

بينت نتائج التحاليل انخفاض تركيز الرصاص في صخور البازلت في منطقة الدراسة عن معدلها في البازلت والبالغ (6ppm)، ويرجع انخفاضه في هذا النوع من الصخور إلى أن أيون الرصاص (Pb^{2+}) متوسط في الحجم بين أيوني البوتاسيوم (K^+)، والكالسيوم (Ca^{2+})، فهو يحل محل هذه الأيونات في فلزات الفلدسبار، والميكا، وبدرجة أقل في البلاجيوكلاز، والأباتيت، بالإضافة إلى أن الرصاص يتبلور في المراحل الأخيرة من عملية النفاصل المهلي [16]، ونتيجة لعدم وجود تشكيلات صخرية غنية بالرصاص كالصخور النارية حامضية التركيب في منطقة الدراسة فإن تركيزه منخفض.

يلاحظ انخفاض تركيز الرصاص في جميع عينات الصخور الرسوبية، باستثناء العينة رقم 8 (حجر كلسي مستحاثي)، حيث بلغ تركيز الرصاص فيها 6.4ppm، وهو أعلى بقليل من الحد الموجود في الصخور الكلسية والبالغ 5 ppm [17]، ويعزى هذا الارتفاع في هذه العينة لوجود فلز الإيليت الغضاري الذي يساهم في ادمصاص الرصاص.

يتراوح تركيز الرصاص في عينات التربة، والرسوبيات (0.1- 12 ppm)، حيث قدرت قيمة خط الأساس للرصاص للتربة السطحية على النطاق العالمي بـ 25 ppm [18]. يلاحظ تفاوت في تركيز الرصاص في التربة، والرسوبيات من

موقع لآخر، يرجع ارتفاع تركيز الرصاص في العينة الثانية (رسوبيات رباعية) إلى السقط الجوي الناجم عن حرق النفايات في مكب النفايات البصة القريب منها، أما في العينة الأولى (تربة زراعية)، وقد يكون هذا الارتفاع ناجم عن استخدام الأسمدة الفوسفاتية.

3.2. النحاس:

بلغ تركيز النحاس في صخور البازلت 40ppm، و 8.4 ppm، وهذه القيم أقل من تركيز النحاس في صخور البازلت والتي تتراوح بين (40- 60 ppm) [19]. يعتمد تركيز النحاس في صخور البازلت على التركيب الفلزي للصخر، حيث يبلغ متوسط تركيز النحاس في الفلزات السيليكاتية، 115 ppm للأوليفين، 120 ppm للبيروكسين، و 62 ppm للبلاجيوكلاز [20]، وبالتالي يرجع انخفاض نسبة النحاس في بازلت رقعة جبلية لانخفاض نسبة الأوليفين في بازلت منطقة الدراسة، مع ارتفاع نسبة البلاجيوكلاز (أنورتيت، لابرادور) كما بينت الدراسة الفلزية، وهذا ما يفسر الانخفاض الكبير في تركيز النحاس في العينة 23 (بازلت فاسد)، حيث تعرض فلز الأوليفين للفساد، وتحول إلى فلزات السرنتين. يلاحظ تفاوت كبير في تركيز النحاس في الصخور الرسوبية، والرسوبيات، حيث بلغ تركيز النحاس في الصخور الرسوبية (0.05-40ppm)، وفي التربة والرسوبيات (5.6- 80ppm)، ارتفعت قيم النحاس في بعض العينات الصخرية، والرسوبيات عن الحد الموجود في الصخور الرسوبية والبالغ (5-15ppm) [17]، والبالغ في التربة والرسوبيات (13-24ppm). يرتبط تركيز النحاس بشكل أساسي بنواتج تجوية الصخور النارية الأساسية [21]، حيث ارتفعت نسبة النحاس في العينة رقم 22 (رسوبيات بازلتية). ويرتبط النحاس أيضاً بالفلزات الغضارية [22]، بينت الدراسة الفلزية وجود أطوار غضارية في أغلب العينات.

تلعب الكربونات دوراً كبيراً في جذب وتقييد جزء من النحاس في التربة، بينت تحاليل XRD سيطرة فلز الكالسيت على فلزات التربة، وهذا ما يفسر ارتفاع تركيز النحاس في بعض العينات، بالإضافة إلى ذلك يمتاز النحاس بقابليته للتفاعل مع الفلزات الغضارية، والمركبات العضوية، وبالتالي يعد النحاس عنصراً غير حركي في التربة، حيث تستطيع فلزات التربة ادمصاص شوارد النحاس من المحاليل، وتعتمد هذه الخاصية على الشحنة السطحية المتأثرة بشدة بدرجة الحموضة pH [23].

تزداد حركية النحاس عندما تزداد نسبة الكوارتز، يمكن تفسير هذه العلاقة من خلال السعة التبادلية الكاتيونية المحتملة للتربة، حيث تتخفض القدرة التبادلية الكاتيونية للتربة مع زيادة نسبة فلز الكوارتز، وبالتالي ينخفض تركيز النحاس [24]، وهذا قد يفسر انخفاض تركيز النحاس في العينات التي ارتفعت نسبة الكوارتز فيها كالعينة 12، 10 (رسوبيات).

4.2. الزنك:

بلغت قيم الزنك في بازلت السفريقية (52 ppm)، وفي بازلت قرب جبلية (80 ppm)، وهذه القيم أقل من متوسط محتواها في الصخور البازلتية، حيث يتراوح تركيز الزنك في الصخور البازلتية 105 ppm [25]، عادةً ما يتم استضافته في الفلزات الحديدية المغنيزية، بما في ذلك الأوجيت، الهورنبلند، والبيوتيت حيث يحل محل Fe^{2+} ، أو Mg^{2+} بسبب التقارب في أنصاف الأقطار الأيونية، أو كحبيبات دون مجهرية تقريباً من السفاليريت. يعثر على متوسط توزيع الزنك بالترتيب التالي البيروكسين < الزجاج البركاني < التيتانيو - المغنتيت < بلاجيوكلاز [26]، ويفسر ارتفاع تركيز

الزنك في العينة رقم 23 (بازلت فاسد) مقارنة ببازلت السفريقية، بارتفاع نسبة فلزات البيروكسين مقارنة مع فلزات البلاجيوكلاز (الأليت، الأورتيت)، كما بينت الدراسة الفلزية.

بلغ تركيز الزنك في الصخور الرسوبية (184ppm-25.5)، يتم التحكم بتوزيع الزنك في الصخور الرسوبية بشكل أساسي من خلال وفرة سيليكات المغنيزيوم والحديد، أكسيد الحديد، والفلزات الغضارية [27]، والمادة العضوية [28]. يلاحظ ارتفاع تركيز الزنك في العينة رقم 11 (حجر كلسي)، قد يعزى هذا الارتفاع إلى وجود المادة العضوية، وأكاسيد الحديد، نظراً لانخفاض نسبة الفلزات الغضارية كما بينت الدراسة الفلزية، أو قد يرتبط الزنك مع الفلزات الكربوناتيّة (كالسيت) [29].

بلغ تركيز الزنك في الرسوبيات، والتربة في منطقة الدراسة (136-29.2 ppm)، ويلاحظ تفاوت في تركيز الزنك بين العينات، مع العلم أن تركيز الزنك في التربة عموماً يتراوح بين (300-10 ppm) [30] بمتوسط تقديري ppm 64 [18].

يعتمد محتوى الزنك في الرسوبيات، والتربة على طبيعة الصخور الأم، المواد العضوية، درجة الحموضة، حيث يعتبر الزنك عنصراً متحركاً في البيئات المؤكسدة، ولكنه سهل الامصاص من قبل الفلزات الغضارية، والمركبات العضوية، التي تكون قادرة على حبس الزنك بقوة، ويرتبط وجود وانحلالية الزنك بشكل عكسي مع انحلال الكالسيوم، ومركبات الفوسفور في التربة، ووجد أيضاً بأن زيادة النحاس يمكن أن يحدث على تناقص الزنك [18]، وهذا ما تمت ملاحظته في معظم العينات.

وجدت أعلى قيم للزنك في العينة رقم (10، 12) رسوبيات زراعية سوداء اللون، مع انخفاض كبير في النحاس، والرصاص، وقد يرجع ارتفاعه بسبب امتصاصه على سطح الفلزات الغضارية، أو الزيوليتية، حيث ظهرت فلزات المونوتوريلونيت، الكاولينيت، فيليبسيت، وجيسموندين في التركيب الفلزي للعينتين.

تقييم التلوث البيئي:

تم استخدام المعايير الآتية لتحديد درجة تلوث التربة بالعناصر الثقيلة:

1. حساب عامل التلوث (CF) :

يعبر عن مستوى تلوث التربة بالعناصر بعامل التلوث (CF)، ويتم حسابه بالعلاقة (1) [31]:

$$CF = (C_m)_{\text{Sample}} / (C_m)_{\text{Background}} \dots \dots \dots (1)$$

حيث أن: $(C_m)_{\text{Sample}}$ تركيز عنصر معين في التربة المدروسة، و $(C_m)_{\text{Background}}$ هو تركيز نفس العنصر في القشرة الأرضية.

$CF < 1$ تلوث منخفض، $3 < CF < 6$ تلوث متوسط، $3 \leq CF \leq 6$ تلوث مرتفع، $CF > 6$ تلوث مرتفع جداً.

2. مؤشر التراكم الجيولوجي (I_{geo})

يتم حساب مؤشر الجيوكيميائي بالمعادلة (2)، هذه الطريقة مستخدمة على نطاق واسع لتقييم درجة التلوث من خلال مقارنة مستويات العناصر الثقيلة التي تم الحصول عليها مع مستويات الخلفية المستخدمة مع الرواسب، والتربة:

$$I_{\text{geo}} = \log^2 C_m / (1.5 * C_m \text{ background}) \dots \dots \dots (2)$$

حيث: C_m هو التركيز المقاس للعناصر الثقيلة في الرواسب، $(C_m)_{\text{Background}}$ القيمة الأساسية الجيوكيميائية للعنصر n في العينة النموذجية. تم تمييز مؤشر التراكم الجيولوجي (I_{geo}) في سبع فئات موضحة في الجدول (3) [32].

الجدول (3) قيم مؤشر التراكم الجيولوجي I_{geo}.

مستوي التلوث	درجة I _{geo}	قيمة I _{geo}
ملوثة بإفراط	6	5-6
ملوثة بين الشدة والإفراط	5	4-5
ملوثة بشدة	4	3-4
ملوثة بين الشدة والاعتدال	3	2-3
ملوثة باعتدال	2	1-2
بين الملوثة باعتدال والغير ملوثة	1	0-1
غير ملوثة	0	0<

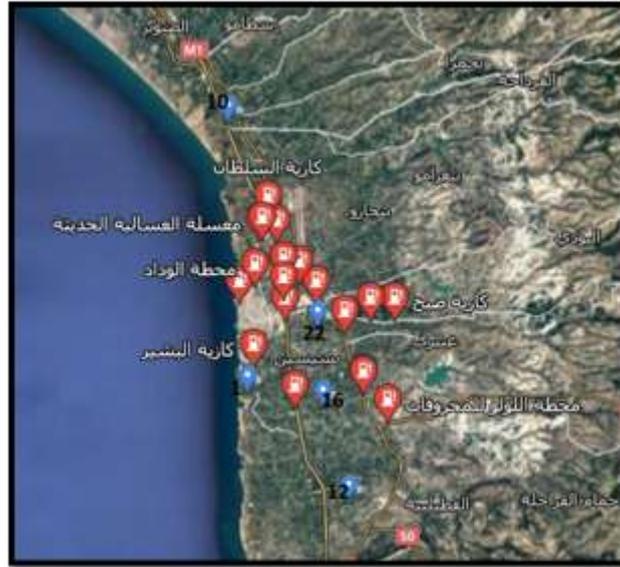
تم تطبيق العلاقتين 1، 2 لتحديد درجة التلوث بالعناصر الثقيلة في رسوبيات، وترب رقعة جبلة، وكانت النتائج موضحة في الجدول (4).

الجدول (4) نتائج عامل التلوث (CF)، ومؤشر التراكم الجيولوجي (I_{geo}) للعناصر الثقيلة في التربة، والرسوبيات في منطقة الدراسة.

مؤشر التراكم الجيولوجي (I _{geo})			عامل الإغناء (CF)			وصف العينة جغرياً	رقم العينة
pb	Cu	Zn	pb	Cu	Zn		
-1.0704	-0.0444	-0.5443	0.71429	1.45455	1.02857	تربة زراعية رباعية	1
-0.8074	-0.0444	-0.7142	0.85714	1.45455	0.91429	رسوبيات رباعية	2
-1.7142	-1.9878	-1.3923	0.45714	0.37818	0.57143	رسوبيات رباعية	3
-2.1293	-1.7814	-1.3923	0.34286	0.43636	0.57143	رسوبيات رباعية	4
-1.9069	-1.4594	-1.0138	0.4	0.54545	0.74286	رسوبيات رباعية	5
-2.1293	-1.7814	-1.8074	0.34286	0.43636	0.42857	رسوبيات رباعية	6
-2.1293	-2.1964	-1.8463	0.34286	0.32727	0.41714	رسوبيات رباعية	7
-2.3923	-10.688	0.23995	0.28571	0.00091	1.77143	رسوبيات رباعية	10
-7.7142	-2.8809	0.37322	0.00714	0.20364	1.94286	رسوبيات رباعية	12
-7.7142	-3.8809	-0.3219	0.00714	0.10182	1.2	رسوبيات رباعية	16
-7.7142	-1.1491	-0.5443	0.00714	0.67636	1.02857	رسوبيات بازلتية	22
-3.402	-2.5358	-0.8149	0.34221	0.54686	0.96519	المتوسط	

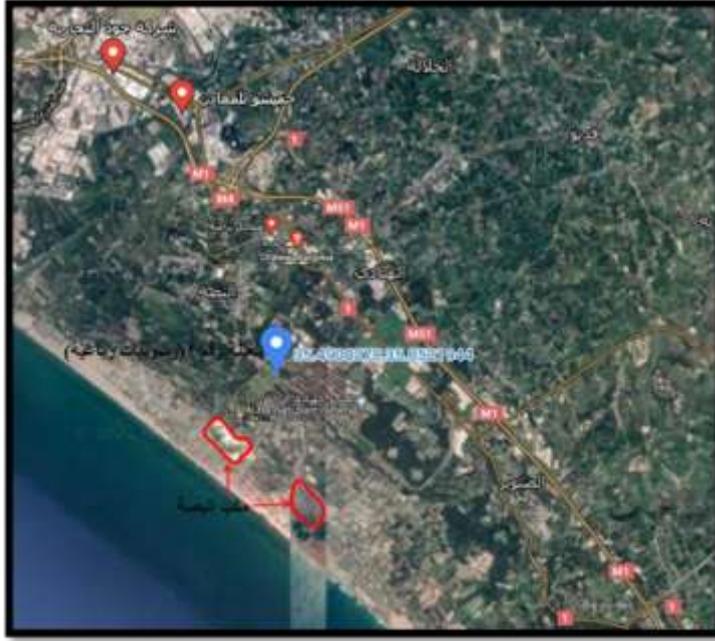
دلت قيم عامل التلوث المبينة في الجدول (4) على تلوث منخفض بعنصر الزنك في العينات رقم 2 (رسوبيات رباعية)، رقم 3 (رسوبيات)، رقم 4 (رسوبيات)، رقم 5 (رسوبيات رباعية)، رقم 6 (رسوبيات رباعية رملية)، رقم 7 (رسوبيات رباعية)، ارتفعت نسبة التلوث إلى تلوث متوسط في بقية العينات، وأظهرت قيم عامل التلوث بعنصر النحاس على وجود تلوث منخفض في جميع العينات باستثناء العينتين رقم 1 (تربة زراعية)، رقم 2 (رسوبيات رباعية). يلاحظ انخفاض التلوث بعنصر الرصاص في معظم العينات، حيث دلت قيم عامل التلوث (CF) على تلوث منخفض.

وفقاً لمؤشر التراكم الجيولوجي جميع العينات غير ملوثة بعناصر الزنك، النحاس، والرصاص، ما عدا العيّنتين رقم 10، و12 (رسوبيات)، حيث ارتفعت قيم مؤشر التراكم الجيولوجي إلى ملوثة باعتدال والغير ملوثة في هذين الموقعين. يلاحظ تلوث متوسط بعنصري النحاس، والزنك في العينة رقم 1 (تربة زراعية)، وارتفعت قيم عامل التلوث بالزنك في العينات رقم 10، 12، 16 (رسوبيات)، 22 (رسوبيات بازلتية)، ويرجع هذا التلوث لوجود عدد كبير من محطات الوقود كما هو مبين في الشكل (9)، بالإضافة إلى استخدام الأسمدة، والمنتجات الزراعية، كون المنطقة زراعية، وكذلك عدم وجود شبكة صرف صحي في قرية مدينة جبلة.



الشكل (9) مصادر التلوث (محطات الوقود) في رقعة جبلة.

يرجع تلوث العينة رقم 2 (رسوبيات رباعية) بعنصر النحاس كما هو مبين في الشكل (10) إلى قربها من مكب نفايات البصة، بالإضافة إلى المشاتل الزراعية القريبة من موقع العينة وأكبرها مشتل الهنادي، حيث تستخدم المركبات النحاسية في الزراعة لعلاج الأمراض النباتية أو لمعالجة المياه، كما تنتشر في مواقع قريبة من العينة معامل صناعية، وتجارية.



الشكل (10) مصادر التلوث في العينة رقم 2 (رسوبيات رابعة) المأخوذة بالقرب من مكب نفايات البصة.

الاستنتاجات والتوصيات

تشير نتائج الدراسة إلى الآتي:

1. بينت نتائج الدراسة الفلزية سيطرة فلز الكالسيوم على معظم العينات الصخرية، التربة، والرسوبيات، يليه فلز الكوارتز، مع نسب منخفضة من الفلزات الغضارية (كاولينيت، إيليت، مونتوريلونيت).
2. ظهرت أطوار زيوليتية في الرسوبيات القريبة نسبياً من التوضعات البازلتية، ناتجة عن التحوية الكيميائية للصخور الأم تحت الظروف المناخية السائدة في بيئة الدراسة.
3. تزداد وفرة العناصر الثقيلة في العينات المدروسة بالترتيب $Zn > Cu > Pb > Cd$ ، ويختلف تركيز العناصر في العينات تبعاً للتركيب الفلزي، حيث تساهم الفلزات الغضارية، والزيوليتية في زيادة تركيز العناصر الثقيلة في الترب، والرسوبيات، بعكس فلزي الكوارتز، والكالسيوم.
4. أشار متوسط عامل التلوث في منطقة الدراسة إلى تلوث منخفض بالزنك، الرصاص، والنحاس، ولكن يلاحظ تلوث متوسط بالزنك في العينات (1، 10، 12، 16، 23)، وأظهرت العينات (1، 2) تلوث متوسط بالنحاس، قد يرجع هذا التلوث إلى الأنشطة البشرية والصناعية في منطقة الدراسة (محطات الوقود، استخدام الأسمدة، والمبيدات الزراعية، ومكب نفايات البصة)، ومقدار التلوث المذكور أقل من المسموح به وفق (WHO).
5. أشار متوسط مؤشر التراكم الجيولوجي إلى أن منطقة الدراسة غير ملوثة بالزنك، الرصاص، والنحاس، باستثناء العينات رقم 10، و12 (رسوبيات) تصنف بين الملوثة والملوثة باعتدال بعنصر الزنك، قد يرجع ذلك إلى النشاط الصناعي، والبشري، وفهوغير مرتبط بالعمليات الجيولوجية فقط.

التوصيات

القيام بدراسة أوسع وتحليل عدد أكبر من العينات، والعناصر، كما نوصي بالمراقبة الدورية لتركيز العناصر في منطقة الدراسة، بالإضافة إلى ترشيد استخدام الأسمدة في الزراعة، وبناء شبكة صرف صحي في منطقة الدراسة.

Reference

- 1-BING, H; ZHOU, J; WU, Y.; WANG, X.; SUN, H; LI, R. Current State, Sources, And Potential Risk Of Heavy Metals In Sediments Of Three Gorges Reservoir, China. Environ. Pollution., 214, 2016, 485–496.
- 2-ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils .Blackie Academic & Professional: London, UK 1990.
- 3-SALONEN, V; KORKKA-NIEMI, K. Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. Appl. Geochem, 22, 2007, 906–918.
- 4-FAURE G. Principles and application of geochemistry, 2nd edition, Prentice Hall, New Jersey, 1998,. pp. 600.
- 5-ROSKI, R. Explanatory Note of Sheet Jableh NI 36–X–2–d, G. E. G. M. R. Ministry of Petroleum and Mineral Resources, Damascus, 1978.
- 6-DIRECTORATE OF METEOROLOGY. Internal report: The average precipitation rate in northwestern Syria. Damascus 2008.
- 7-PONIKAROV, V. P. The Geology of Syria: Scale 1/1000.000. Ministry of Industry, Syria 1976.
- 8-ROSKI, R; YOUSEF, S; SANLAVILLE, P; MOUTY, M; SGALLASH, G. Geological Map Of Jableh Sheet 1:50000, G. E. G. M. R. Ministry Of Petroleum And Mineral Resources, Damascus, 1979.
- 8-VELDE, B; ed; Origin And Mineralogy Of Clays. New York, Springer, 1995, 334p.
- 9-FANNING, D. S ; KERAMIDAS, V. Z. Micas In: Minerals In Soil Environments. Ed. By J. B. Dixon And S. B. Weed. Soil. Sci. Soc. A Madison, Wisconsin 1989, P. 195 –258.
- 10-CUI, H; FAN, Y; FANG, G; ZHANG, H; SU, B; ZHOU, J. “Leachability, Availability And Bioaccessibility Of Cu And Cd In A Contaminated Soil Treated With Apatite, Lime And Charcoal: A Five-Year Field Experiment,” Ecotoxicology And Environmental Safety, 2016 vol. 134, pp. 148–155.
- 11- MULDER, M. A. The Arid Soil of Syria. J. of Soil Sci, 1969, vol. 2, pp. 163-187.
- 12-DURUIBE, J. O; OGWUEGBU, M. O. C; EGWURUGWU, J. N. Heavy Metal - Pollution And Human Biotoxic Effects. Journal Of Physical Sciences. 2007, Vol. 2 (5), pp 112-118, Available online at <http://www.academicjournals.org/IJPS>
- 13-Kabata-Pendias, A; Mukherjee, A.B. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- 14-World Health Organization (WHO), 2001. Report Of WHO Expert Committee Environments Pollution, pp 170.
- 15-SMITH, K. S. Cadmium. In: Encyclopedia of Geochemistry, C.P. Marshall and R. W. Fairbridge (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany, 1999, pp: 50-51.
- 16- MACDONALD, K. C; LUYENDYK, B. P; HERZEN, R. P. Component Parts Of The World Heat Flow Data Collection. Pangaea, 1973.

- 17- MCLENNAN, S.M; MURRAY, R.W. Geochemistry of Sediments. In: Encyclopedia of Geochemistry, Marshall, C.P. and R.W. Fairbridge (Eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1999, pp: 282-292.
- 18-KABATA PENDIAS, A; PENDIAS, H. Trace Elements In Soils And Plants; Crc Press Inc: Boca Raton, Fl, Usa, 2001.
- 19-WEDEPOHL, K.H. The Composition Of The Upper Earth's Crust And The Natural Cycles Of Selected Metals. Metals In Raw Materials. Natural Resources. In: E. Merian (Ed.), Metals And Their Compounds In The Environment (Part I). VCH, Weinheim, 1991, pp. 3-17.
- 20-URE, A.M; BERROW, M.L. The Chemical Constituents Of Soils. In: H.J.M. Bowen (Editor), Environmental Chemistry. R. Soc. Chem., Burlington House, London, 1982, Pp. 94-202.
- 21-FORBES, E.A; POSNER, A.M; QUIRK, J.P. The Specific Adsorption Of Divalent Cd, Co, Cu, Pb, And Zn On Goethite. J. Soil Sci. 1976, 27 154–166.
- 22-HEYDEMANN, A. Adsorption Aus Sehr Verdiinnten Kupferlosungen An Reinen Tonmineralen. Geochim. Cosmochim. Acta 1959,15,305-329.
- 23-NIR, S. Van Der Waals Interactions Between Surfaces Of Biological Interest. Prog. Surf. Sci, 1976, 8:1–58.
- 24-KNIGHT, D. The Geochemistry, Distribution And Mobility Of Metals About An Abandoned Cu-Pb-Zn Mine At Mount Bulga, Orange, NSW: Implications For Acid Rock Drainage, 2014.
- 25-MIELKE, J.E. Composition Of The Earth's Crust And Distribution Of The Metals. In: Review Of Research On Modern Problems In Geochemistry. F.R. Siegel (Ed.), UNESCO Report, Paris, 1979, Pp. 13–37.
- 26-KOBAYASHI, S; SHOJI, S. Distribution Of Copper And Zinc In Volcanic Ashes, Soil Science And Plant Nutrition, 1976, 22:4, 401-408.
- 27-WEDEPOHL, K.K. Handbook of geochemistry. Volume 2, Part 5. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978, 1546 p.
- 28-TIPPING, E; HURLEY, M.A. A Unifying Model Of Cation Binding By Humic Substances. Geochim. Cosmochim. Acta , 1992,56:3627–3641.
- 29-CARROLL, S.A; O'DAY, P.A; PIECHOWSKI, M. Rock–Water Interactions Controlling Zinc, Cadmium, And Lead Concentrations In Surface Waters And Sediments, US Tri-State Mining District. 2. Geochemical Interpretation. Environ Sci Technol, 1998, 32, pp. 956-965.
- 30-MIHALJEVIĆ, M; GETZ, D; TADIĆ, Z; ŽIVANOVIĆ, B; GUCUNSKI, D; TOPIĆ, J; KALINOVIĆ, I; MIKUSKA, J. Kopački Rit Research Survey And Bibliography. Hazu, Zavod Za Znanstveni Rad U Osijeku, Osijek, 1999,188 pp.
- 31-ISLAM, M.S; AHMED, M.K; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M, RAKNUZZAMAN, M. Trace Metals In Different Land-Use Soils Of Bangladesh And Potential Ecological Risk. Environmental Monitoring And Assessment.; 2015,.187.
- 32-MÜLLER, G. The Heavy Metal Pollution Of The Sediments Of Neckars And Its Tributary: A Stocktaking. Chemiker Zeitung, 1981, 105, 157-164.