

العوامل البيئية المؤثرة في التوزيع المكاني للكاديوم في رواسب نهر الفرات في العراق

خلدون صبحي البصام*

الاستلام: 2008 /11 /13، القبول: 2009/06 /09
الكلمات الدالة: رواسب نهريّة، كاديوم، الفرات، العراق

المستخلص

أجريت في هذه الدراسة متابعة ميدانية لعنصر الكاديوم في رواسب نهر الفرات بهدف تحديد تراكيز هذا العنصر ذو السمية العالية على طول مجرى النهر ولغرض تحديد المصادر المحتملة ذات العلاقة بتجهيز وإغناء الكاديوم في بيئة نهر الفرات. بينت التحليلات وجود إغناء نسبي للكاديوم في رواسب النهر فضلاً عن وجوده بتراكيز عالية نسبياً في أصداف الرخويات الموجودة في حوض النهر وقد تمت مناقشة المصادر المحتملة للتلوث ومنها الطبيعة الجيولوجية لحوض نهر الفرات وعمليات غسل التربة خلال الأمطار والسيول فضلاً عن المصادر البشرية المتمثلة بمطبيقات الفعاليات الصناعية والزراعية ومطروحات المياه البلدية الثقيلة. لوحظ أن أعلى تراكيز للكاديوم توجد في القاطع الشمالي من النهر قد يكون مرجعها وجود تراكيز عالية نسبياً من المعادن الثقيلة المعتمدة في رواسب النهر في القاطع.

ENVIRONMENTAL FACTORS INFLUENCING SPATIAL DISTRIBUTION OF CADMIUM IN THE EUPHRATES RIVER SEDIMENTS IN IRAQ

Khaloud S. Al-Bassam

Key words: River sediments, Cadmium, Euphrates, Iraq

ABSTRACT

In this study a field follow-up was carried out to monitor cadmium concentration in the sediments of the Euphrates River and the distribution of this highly poisonous element along the river course, as well as to locate possible sources related to cadmium supply and enrichment in the Euphrates River environment. The analyses of river sediments and mollusk shells collected from 15 stations along the river course in Iraq showed relative cadmium enrichment in the river sediments, in addition to its presence in relatively high concentrations in the mollusk shells of the river. The river sediments contained up to 5 ppm Cd (mean 3.5 ppm) and the mollusk shells contained up to 5.4 ppm Cd (mean 4.8 ppm) compared to less than 1 ppm in unpolluted stream sediments and lake sediments.

The possible pollution sources are discussed including geological nature, industrial waste, agricultural activities and municipal sewage discharge. The results suggest that the contribution of industrial sources to Cd enrichment is negligible; the phosphate fertilizers plant at Al-Qaim has no influence on this phenomenon. The industrial waste-water, occasionally discharged to the river, contain negligible traces of cadmium. The study suggests that other anthropogenic sources may have significant role in the enrichment of Cd in the Euphrates River sediments. These include discharging of irrigation water, rich in phosphate fertilizers, to the river along its course in Iraq, and discharging untreated municipal heavy water (sewage) to the river without treatment from highly populated cities.

* رئيس باحثين، الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين، ص. ب 986 علوية، بغداد

The natural (geological) factors in the enrichment of Cd in the Euphrates River sediments seem limited, but the relatively higher concentration values observed in the sediments of the northern sector of the river may be related to opaque heavy minerals (mostly Fe-oxides), proved to be present in higher concentrations in that sector.

On the other hand, mollusk shells appear to be collectors of Cd from the aqueous system; a fact observed by many workers. The structure of aragonite allows significant substitutions of Cd for Ca. In this respect, they can be used as environmental indicators.

المقدمة

الكاديوم من العناصر قليلة الانتشار في الطبيعة ويمكن اعتباره من العناصر النادرة بالنظر لقلّة تركيزه في الصخور والرواسب والمياه والهواء، ولا تلاحظ زيادة في تركيزه إلا في حالة وجود نشاط بشري سكاني أو زراعي أو صناعي. كما يمكن أن تزداد تراكيزه في ترب المواقع المعدنية التي تحتوي على خاماته الطبيعية. ولا تزيد معدلات تركيزه في أنواع الصخور والرواسب المختلفة عن 1 ppm إلا ما ندر، باستثناء أكاسيد المنغنيز البحرية المنشأ (8 ppm) والصخور الفوسفاتية البحرية (25 ppm)، ويبلغ معدل صخور القشرة الأرضية من الكاديوم 0.2 ppm فقط (الجدول 1).

جدول 1: محتوى الكاديوم في الصخور والرواسب والمياه في الطبيعة*

المعدل (ppm)	المدى (ppm)	
0.20		Earth crust
		Igneous rocks
0.23	0.57 - 0.03	Ryolites
0.12	1.60 - 0.02	Granites
0.14	1.00 - 0.10	Basalts, Diabases, Gabbros
0.10	1.60 - 0.03	Eclogite
0.02	0.03 - 0.001	Ultramaphic rocks
		Metamorphic rocks
0.04	0.26 - 0.007	Gneisses
0.02	0.87 - 0.005	Schists
		Sedimentary rocks
0.08	0.5 - 0.001	Carbonates
0.068	0.41 - 0.01	Sandstones and conglomerates
1.3	11 - 0.02	Shales
8	21 - 3 >	Oceanic Mn-oxides
25	500 - 10 >	Phosphorites
		Recent sediments
0.5		Soil
0.91	6.2 - 0.02	Lake sediments
0.16	0.4 - 0.03	Stream sediments
		Water (ppb)
0.11		Sea-water
8		Spring-water
3		Fresh-water

* مصادر المعلومات:

Vinogradov (1959); Turekian and Wedepohl (1961); Fleischer *et al.* (1974); Gong (1975) and Baturin (1982).

تتميز الصخور الفوسفاتية بأعلى محتوى من الكاديوم مقارنةً مع كافة أنواع الصخور والرواسب الطبيعية، ويعود ذلك إلى منشأ هذه الصخور ذات الأصل الرسوبي البحري وعلاقتها ببعض الأحياء البحرية الغنية بعنصر الكاديوم. تشير تحاليل المياه البحرية إلى وجود علاقة إيجابية قوية بين الكاديوم وكل من NO_3 و PO_4 ويزداد تركيزه في الأعماق المتوسطة من البحار حيث يقل الأوكسجين المذاب (Martin *et al.*, 1980). أدت معرفة هذه الحقيقة إلى متابعة تركيز الكاديوم في الأسمدة الفوسفاتية في عدة دول في العالم لتحديد الكميات التي تضيفها الأسمدة من الكاديوم إلى التربة ومدى امتصاص النبات لهذا العنصر (Hutton, 1983).

يوجد الكاديوم في الصخور بأشكال مختلفة ومعادنه المستقلة نادرة أهمها غرينوكايت (Greenockite; CdS)، هولاييت، (Howleyite; CdS)، كادموسيلاييت (Cadmoselite; CdSe)، مونتيوناييت (Monteponite; CdO)، أوتافايت (Otavite; CdCO_3) وسوكوفاييت (Sukovite; $[(\text{Hg}, \text{Cd})\text{S}]\text{-S}$). ولندرة معادنه المستقلة، يوجد الكاديوم في معادن أخرى مضيئة مثل السفاليرايت (Sphalerite; ZnS) والغالينا (Galena; PbS). من الناحية الجيوكيميائية يتبع الكاديوم عنصري الخارصين والزنك، ويترسب في الظروف الاختزالية. ويوجد الكاديوم في الرواسب النهرية على شكل معقدات عضوية أو على شكل أيون قابل للتبادل في الأطياف أو يوجد ضمن أكاسيد الحديد والمنغنيز. كما أنه يوجد في الأحياء البحرية والنهرية وفي المياه يوجد على شكل أيون ذائب ثنائي التكافؤ أو مرتبط بمعقدات أيونية (Raspor, 1980; Pickering, 1980; Khalid, 1980 and Nriagu, 1980).

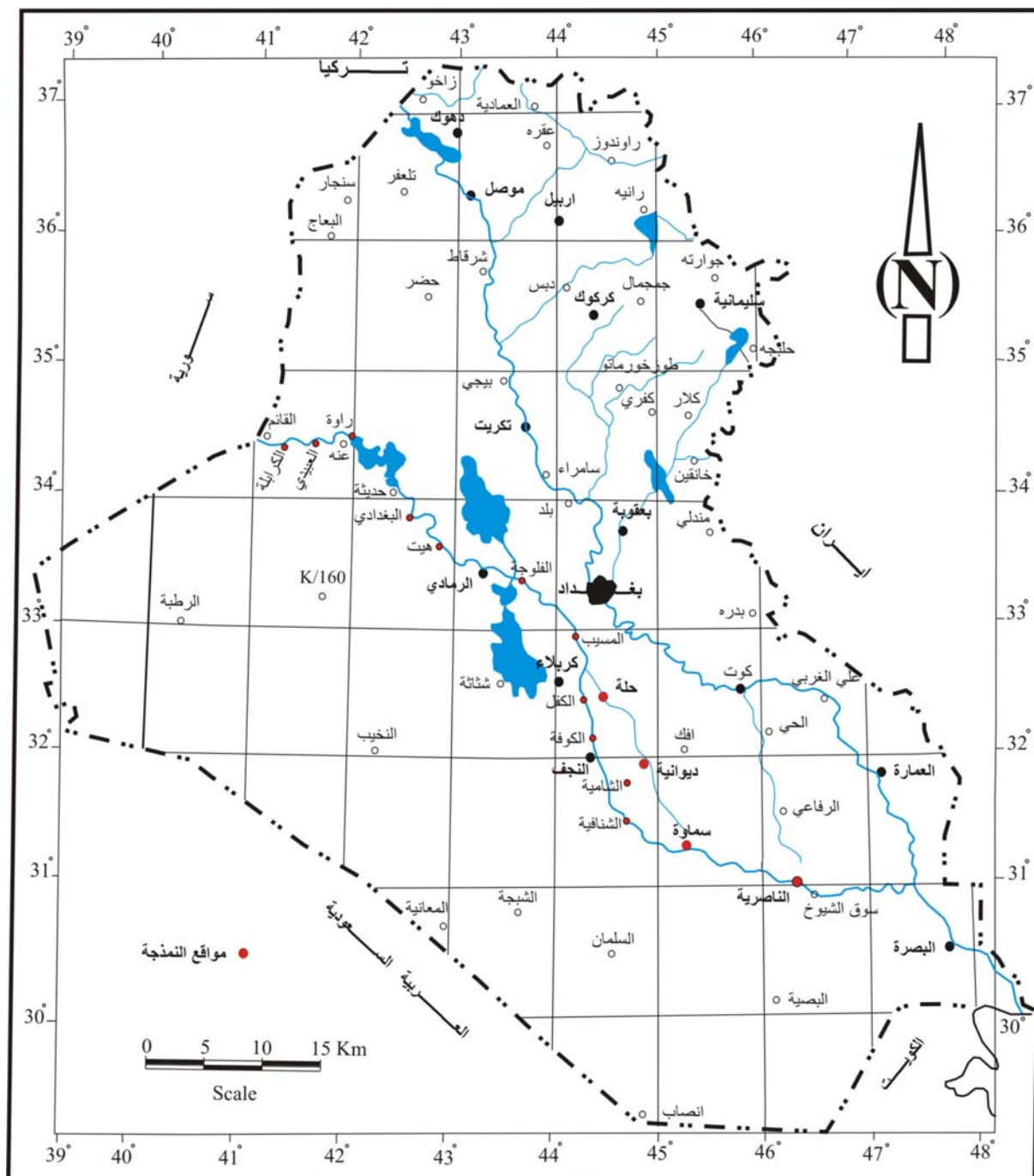
بينت الدراسات السابقة التي تناولت تحليل هذا العنصر في رواسب نهر الفرات وكذلك في بحيرة حديثة وجود تراكيز عالية من الكاديوم في كافة أجزاء النهر وفي آخر دراسة تناولت تحليل العناصر الثقيلة في رواسب نهر الفرات (البصام، 1998) تأكد وجود تراكيز عالية من الكاديوم في الرواسب النهرية من الكرابلة إلى الناصرية (الشكل 1) وظهر وجود نمط أعلى من التراكيز في القاطع الشمالي من النهر بالمقارنة مع القاطع الجنوبي منه. بناءً على ذلك أجريت الدراسة الحالية لاستقصاء المصادر المحتملة لزيادة تركيز الكاديوم في حوض الفرات والتي يمكن حصرها بالمصادر الجيولوجية الطبيعية، المصادر الصناعية، مياه الصرف الصحي، الفعاليات الزراعية، المعادن الثقيلة وأية مصادر من خارج العراق غير محددة الهوية.

التأثيرات الصحية لعنصر الكاديوم

الكاديوم عنصر كيميائي في غاية السمية للإنسان وذلك معروف منذ عام 1858 عندما ربطت بعض الظواهر المرضية بالتعرض للكاديوم (Yasumura *et al.*, 1980)، ويمكن أن يتم التعرض للكاديوم عن طريق الجهاز التنفسي أو الهضمي، وامتصاصه عن طريق الجهاز التنفسي أكبر من ذلك في الجهاز الهضمي، حيث أنه في الحالة الأولى يتم امتصاص (25 – 50) % من الكاديوم الداخل إلى الجسم البشري. والقابلية على امتصاص الكاديوم بايولوجياً تعتمد على الفصيلة الكيميائية الموجود فيها هذا العنصر في المياه أو التربة وليس على التركيز الكلي للعنصر (Khalid, 1980). لوحظ أن الكاديوم عنصر تراكمي في جسم الإنسان ويتركز خاصة في الكلية والكبد، حيث يوجد حوالي 50% من الكاديوم الموجود في الجسم البشري، وتركيزه في الكلية أكبر بحوالي خمسين مرة من تركيزه في باقي أجزاء الجسم (الجدول 2) وقد لوحظ أن الأطفال حديثي الولادة لا تحتوي أجسامهم على الكاديوم وتبدأ الزيادة التراكمية في تركيزه مع العمر، وقد تبين أن تركيز الكاديوم في حصى الكلية لحوالي 24 عينة من المواطنين العراقيين يتراوح بين (0.1 – 6.4) ppm (Al-Bassam and Taka, 2011).

جدول 2: محتوى أعضاء الجسم البشري من الكاديوم (Yasumura *et al.*, 1980)

الكلية	ppm (1470 – 446)
الكبد	ppm 50
العظام	ppm 4
القلب	ppm (0.03 – 0.01)



شكل 1: مسار نهر الفرات في العراق ومحطات النمذجة

أهم الأعراض المرضية المرتبطة بالتعرض إلى عنصر الكاديوم هو ارتفاع ضغط الدم في الشرايين والأوردة، حيث يرتفع الضغط بشكل مفاجئ وسريع في حالة التعرض عن طريق الجهاز التنفسي، وبشكل تدريجي في حالة التعرض عن طريق الجهاز الهضمي. إضافة إلى ذلك تم ربط التعرض إلى الكاديوم مع مرض السرطان عن طريق تحليل الأعضاء البشرية لعنصر الكاديوم، حيث وجدت تراكيز أعلى من هذا العنصر بالمقارنة مع أعضاء مشابهة من الموتى بأمراض أخرى ضمن الأعمار المتقاربة (Furst, 1971 and Perry, 1971) وقد لوحظت هذه الظاهرة عند التعرض بشكله الفلزي (Heath *et al.*, 1962) وفي حالة وجوده على شكل أكاسيد أو كبريتات (Kazantzis and Hanbury, 1966) وكذلك في حالة وجوده بشكل ذائب (Gunn *et al.*, 1963 and Roe, 1964) كما يمكن أن يؤدي التعرض إلى الكاديوم إلى مرض سرعة تهشم العظام المعروف في اليابان باسم Itaiitai disease (Hanya, 1971). قدرت منظمة الصحة الدولية العالمية (WHO) الجرعة القصوى من الكاديوم للجسم البشري بما لا يزيد عن (400 – 500) mgm في الأسبوع (Norrdberg, 1974) ويعتقد أن معظم الكاديوم المتراكم في الجسم يدخل مع السلسلة الغذائية، ويسهم التبغ بنسبة مساوية تدخل عن طريق الجهاز التنفسي بالنسبة للمدخنين (Hutton, 1983).

أسلوب العمل

جرت نمذجة لرواسب نهر الفرات في عام 1998 لدراسة تراكيز وانتشار العناصر الثقيلة في تلك الرواسب، واعتمدت الدراسة الحالية على متابعة ما أفرزته نتائج تحليلات العناصر الثقيلة من بيانات مهمة تتعلق بتراكيز عالية جداً من عنصر الكاديوم في رواسب نهر الفرات (البصام، 1999)، وكذلك في أصداف الرخويات التي تتكون من معدن الأراغونايت والموجودة في تلك الرواسب (البصام، 2000). تتمثل المتابعة البحثية الحالية بإجراء تحليلات إضافية ومتابعة بعض المصادر المحتملة لهذه الزيادة غير الطبيعية. تمت نمذجة رواسب نهر الفرات في 15 محطة نمذجة هي: الكرابلة والعبيدي وراوة والبغداد و هيت والفلوجة والمسيب والكفل والكوفة والحلة والديوانية والشامية والشفافية والسماوة والناصرية (الشكل 1). جرى التوثق من صحة ودقة النتائج بإعادة التحليل في مختبرات الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين بتطبيق السياق المعتمد للتحليل بجهاز مطياف الامتصاص الذري (Al-Janabi *et al.*, 1992)، وأعيدت التحليلات في مختبرات شركة ابن سينا العامة بجهاز التحليل بالبلازما لغرض المقارنة. شملت التحليلات العينات الكلية من رواسب نهر الفرات والجزء الطيني منها (فصل الغرين والرمل بالترسيب). كما تم تحليل عينات من رواسب وادي القائم والمطروحات الصناعية السائلة والصلبة لمجمع إنتاج الأسمدة الفوسفاتية في القائم، فضلاً عن عينات من الأسمدة الفوسفاتية المنتجة في هذا المجمع.

جرت دراسة وتقييم كافة البيانات المتوفرة عن الموضوع في البحوث السابقة وملاحظة البعد الزمني لظاهرة الارتفاع الشاذ لتراكيز عنصر الكاديوم في بيئة النهر لغرض المقارنة والاستنتاج والبحث عن المصادر المحتملة لذلك.

النتائج

أشارت كافة الدراسات السابقة التي تناولت قياس تراكيز عنصر الكاديوم في رواسب نهر الفرات (رواسب وأصداف الرخويات) إلى وجود تراكيز عالية من الكاديوم في كافة أجزاء النهر (الجدول 3). بينت الدراسة التي تمت ضمن البرنامج الوطني للاستخدام الأمثل للموارد المائية في حوض الفرات (البصام، 1998) وجود هذه التراكيز العالية من الكاديوم في رواسب الفرات الكلية وكذلك في الجزء الطيني منها والتي بلغ معدل تركيز الكاديوم فيها 3.5 و 3.7 ppm، على التوالي بالمقارنة مع المعدلات العالمية المعروفة لمحتوى الكاديوم في الرواسب النهرية غير الملوثة والبالغة 0.16 ppm (Fleischer *et al.*, 1974 and Gong, 1975) ويعني ذلك وجود زيادة في تركيز الكاديوم في رواسب نهر الفرات حوالي 20 مرة عن المعدل العالمي لرواسب الأنهار. ولأهمية الموضوع وخطورته تم تدقيق التحاليل في مختبرات شركة ابن سينا في وزارة الصناعة والمعادن وعلى الرغم من أن النتائج الأخيرة كانت أقل بحوالي الثلث من تحاليل الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين إلا أن المعدل بقي مرتفعاً، حيث بلغ 2.1 ppm. وفي الحالتين لوحظ أن القاطع الشمالي من نهر الفرات (محطات الكرابلة، العبيدي، راوة، البغداد و هيت) تتميز بمحتوى أعلى نسبياً من الكاديوم بالمقارنة مع القاطع الجنوبي من النهر (الجدول 3). لوحظت هذه الظاهرة في تحاليل أصداف الرخويات أيضاً حيث بلغ معدل تركيز الكاديوم فيها 4.8 ppm (البصام، 2000). إن تواتر النتائج العالية لتركيز الكاديوم في رسوبيات النهر في كافة الدراسات السابقة والتي تعود بداياتها إلى أكثر من خمس وعشرين عاماً مضت تدعو إلى الاعتقاد بصحة هذه التحاليل، علماً أنها قد أجريت من قبل باحثين مختلفين والتحليل تمت في مختبرات مختلفة وبطرق تحليلية مختلفة (الجدول 4).

جدول 3: تركيز الكاديوم في رواسب نهر الفرات (ppm) (البصام، 1998)

الجزء الطيني		العينة الكلية		المحطة	ت
تحليل ابن سينا	تحليل المسح الجيولوجي	تحليل ابن سينا	تحليل المسح الجيولوجي		
2.1	3.5	1.6	3	الكرابلة	1.
3.1	4.3	2.3	4	العبيدي	2.
2.1	3.8	2.3	5	راوة	3.
2.2	3.8	2.0	4	البغدادي	4.
2.3	4.2	2.6	5	هيت	5.
2.0	3.8	1.5	3	فلوجة	6.
2.3	3.8	1.7	3	المسيب	7.
2.1	3.8	1.5	3	الحلة	8.
2.0	3.5	1.7	4	الكفل	9.
2.1	3.0	1.5	3	الكوفة	10.
2.0	3.5	1.5	3	الشامية	11.
1.8	3.5	1.6	3	الديوانية	12.
1.8	3.0	1.4	3	الشنافية	13.
2.0	3.5	1.4	3	الساوة	14.
2.1	3.8	1.5	4	الناصرية	15.
2.4	3.9	2.2	4.2	معدل القاطع الشمالي الكرابلة - هيت	
2.0	3.5	1.5	3.2	معدل القاطع الجنوبي الفلوجة - الناصرية	
2.1	3.6	1.7	3.5	معدل رواسب النهر	

جدول 4: مقارنة تركيز الكاديوم في عينات مختلفة من البيئة النهرية للفرات (ppm) (دراسات سابقة)

المصدر	المدى	المعدل	
Banat et al. (1981)	4.0 - 1.5	2.5	رواسب نهريّة على طول مجرى النهر (2μ)
Banat et al. (1981)	8.0 - 2.0	3.7	الرواسب القديمة للفرات من عمق (16 - 20) متر قرب الديوانية
الحديثي (1994)	3.6 - 1.8	2.6	رواسب بحيرة حديثة (عينة كلية)
عيسى (1995)	12.7 - 6.6	10.6	رواسب شط الحلة (2μ)
عيسى (1995)	13.7 - 4.4	9.5	رواسب شط الهندية
البصام (1998)	5.0 - 3.0	3.5	رواسب نهريّة على طول مجرى الفرات (عينة كلية)
البصام (1998)	4.3 - 3.0	3.6	رواسب نهريّة على طول مجرى نهر الفرات (2μ)
البصام (1998)	0.14 - 0.11	0.13	الكاديوم القابل للتبادل الأيوني في الجزء الطيني من الرواسب (pH6)
البصام (1999)	0.07 - 0.04	0.06	الكاديوم القابل للتبادل الأيوني في الجزء الطيني من الرواسب (pH8)
البصام (2000)	5.4 - 4.4	4.8	أصداف الرخويات
العبيدي (1983)	0.9 - 0.2	0.6	مياه نهر الفرات (ppb)
العبيدي (1983)	5.2 - 0.3	1.5	الأكاسيد المترسبة على الحبيبات الرملية في رواسب الفرات

بينت دراسة سابقة إن الجزء القابل للتبادل الأيوني من الكاديوم الموجود في رسوبيات الفرات (الأطيان) يتراوح بين (0.11 - 0.14) ppm في ظروف حامضية خفيفة (pH6) وبين (0.07 - 0.4) ppm في ظروف قاعدية خفيفة (pH8) (البصام، 1999). هذه التراكيز القابلة للتبادل الأيوني تمثل خطورة كامنة على البيئة يمكن أن تطلق إلى مياه النهر أو أن يتم امتصاصها من قبل النبات في ظروف محددة تشمل زيادة تركيز الأملاح أو تغير نوعية الأملاح المذابة، تغير الدالة الهيدروجينية (pH) أو تغير جهد الاختزال والتأكسد (Redox Potential)، وكذلك في حالة إثارة الرواسب النهرية بفعل عمليات الكري والحفريات وما شابه ذلك (Khalid, 1980).

من الجدير بالذكر إن تحليل مياه الفرات لعنصر الكاديوم يشير إلى محتوى واطئ من هذا العنصر، حيث بلغ مدها (0.2 - 0.9) ppb وبمعدل 0.6 ppb حسب دراسة العبيدي (1983)، وهذه هي الدراسة الوحيدة التي تحتوي على نتائج تحليل للكاديوم في مياه الفرات حسب المعلومات المتوفرة لدينا، علماً أن معدل تركيز الكاديوم في مياه الأنهار هو 3 جزء بالليون (ppb) أو 0.003 ppm وذلك يعني أن مياه الفرات من هذه الناحية تقع ضمن المعدل العالمي لمياه الأنهار وكذلك ضمن المواصفات العالمية لمياه الشرب (WHO, 1993).

المناقشة

هناك عدة عوامل طبيعية وبشرية يمكن أن تتحكم بتركيز عنصر الكاديوم في الرواسب النهرية. يمكن أن تلعب العوامل الجيولوجية دوراً مهماً في هذا المجال، حيث أن محتوى الكاديوم في الصخور المصدرية المجهزة للرواسب النهرية يمكن أن تكون احد هذه العوامل فضلاً عن البيئة الجيوكيميائية والطبيعة الفيزيائية لهذه الرواسب. لوحظ أن زيادة الدالة الهيدروجينية (pH) ووفرة أكاسيد الحديد والمنغنيز والمواد العضوية والأطيان في الرواسب النهرية تسهم في زيادة تثبيت الكاديوم في هذه الرواسب (Jain and Ali, 2000 and Puyat et al., 2007). تأتي معظم الزيادة في تراكيز الكاديوم في الرواسب النهرية بسبب النشاط البشري الصناعي والزراعي حيث أن إطلاق المياه البلدية الثقيلة إلى الأنهار بدون معالجة ورمي النفايات المنزلية ومطروحات المصانع الصلبة والسائلة من أسباب تلوث البيئة النهرية بالكاديوم وعناصر ثقيلة أخرى (Mwashote, 2003 and Abdul Rauf et al., 2009).

تعتبر مياه البزل المصرفة من الأراضي الزراعية المسمدة بالأسمدة الفوسفاتية والتي تطرح إلى مجاري الأنهار مباشرة عاملاً مهماً من عوامل زيادة تركيز الكاديوم في البيئة النهرية (Charkhabi et al., 2008) كما لوحظ زيادات في تراكيز الكاديوم في الرواسب البحرية بسبب التلوث بالمواد النفطية الخام الناجمة عن الحروب والكوارث البحرية لناقلات النفط (Alam et al., 1998). يتفق معظم الباحثون إن الرواسب النهرية تحتوي على حوالي 90% من محتوى العناصر الثقيلة في البيئة النهرية (Davies et al., 2006).

من ناحية أخرى تأتي الأحياء اللاقارية والرخويات منها بشكل خاص كوسط إحيائي مهم في تركيز الكاديوم في البيئة النهرية (Matuseviciute and Eitminaviciute, 2005). وقد بينت تجارب مختبرية إمكانية استعمال بعض الأحياء اللاقارية التي تعيش في المياه العذبة في استخلاص الكاديوم وعناصر ثقيلة أخرى من المياه (Kilgour, 1991; Piotrowski, 2004 and Liu et al., 2009).

هناك عدة مصادر يمكن أن تكون ذات علاقة بزيادة تركيز الكاديوم في رواسب نهر الفرات وهذه المصادر تشمل: الطبيعة الجيولوجية لحوض النهر في تركيا وسوريا والعراق، المطروحات الصناعية السائلة والصلبة، الفعاليات الزراعية، مطروحات المياه الثقيلة وطبيعة المعادن الثقيلة الموجودة في رواسب النهر.

■ الطبيعة الجيولوجية لحوض الفرات

يمر مجرى نهر الفرات في تركيا وسوريا والعراق عبر تكوينات جيولوجية متنوعة وعلى الرغم من قلة المعلومات عن جيولوجية منابع الفرات في تركيا إلا أن المعلومات المتوفرة عن سوريا والعراق تشير إلى تكوينات صخرية فقيرة بطبيعتها بعنصر الكاديوم. كما يلاحظ من الجدول (2) إن الكاديوم نادر في وجوده في كافة أنواع الصخور باستثناء الفوسفات، وحسب المعلومات المتوفرة فإن مجرى النهر لا يمر عبر أية رواسب فوسفاتية في الدول المتشاطئة، ورواسب الفوسفات العراقية تبعد حوالي 150 كم عن مجرى النهر، على الرغم من بعض الوديان الصحراوية مثل وديان حوران والرتغة والمانعي وصواب وعكاش تمر عبر هذه الرواسب وتصب في نهر الفرات. إن اعتبار الرواسب الفوسفاتية مصدراً للكاديوم في نهر الفرات يستدعي وجود عناصر أخرى بتركيز عالية في بيئة النهر مثل الفسفور واليورانيوم وهما عنصران مميزان في الرواسب الفوسفاتية ليسا موجودين بتركيز عالية في بيئة النهر كما هو الحال مع الكاديوم. كما إن العلاقة بين الخارصين و الكاديوم وهما عنصران تجمعهما ألفة جيوكيميائية قوية وكلاهما سريعاً الحركة في البيئات الثانوية، لا تعكس مصدراً فوسفاتياً طبيعياً للكاديوم، حيث إن نسبة الخارصين إلى الكاديوم في صخور فوسفات عكاشات تبلغ حوالي 5 (Al-Bassam, 1982) في حين إنها حوالي 25 في رواسب الفرات (البصام، 1998)، أي بزيادة كبيرة في عنصر الخارصين نسبة إلى الكاديوم. فضلاً عن ذلك إن المحدودية الجغرافية لوجود الصخور الفوسفاتية في شمال الصحراء الغربية العراقية لا يفسر الزيادة العامة في تراكيز هذا العنصر في كافة قواطع النهر من مدخله إلى العراق في الكرابلة إلى الناصرية في الجنوب.

إن خامات الخارصين غنية عادة بعنصر الكاديوم وتتمثل بشكل رئيسي بمعدن السفاليرايت (ZnS) وهو خام الخارصين الأساسي في الطبيعة ويحتوي على نسبة عالية من الكاديوم بحيث يمكن استخلاصه كنتاج عرضي أثناء تعدين الخارصين، ويمثل معدن السفاليرايت أهم مصدر للكاديوم في صناعة التعدين (DeFilippo, 1975 and Nriago, 1980). يمكن الإشارة في هذا المجال إلى وجود هذا الخام في تمعدنات شمال العراق وجنوب تركيا في عدة مواقع، غير أنه من غير المعروف علاقة هذه الرواسب المعدنية الفلزية بمجرى النهر أو منابعه، فضلاً عن أن الخامات العراقية بعيدة عن مجرى الفرات وتحتوي على (2250 - 2870) ppm من الكاديوم (Al-Bassam et al., 1982). من غير الممكن استخلاص نتيجة واضحة لدور الطبيعة الجيولوجية لحوض النهر في زيادة عنصر الكاديوم في بيئة نهر الفرات، ولا توجد دلائل قوية في هذا الاتجاه وبالإمكان استبعادها كمصدر رئيسي على قدر المعلومات المتوفرة حالياً.

■ المطروحات الصناعية

حيث أن الزيادة في تركيز الكاديوم في بيئة نهر الفرات (الرواسب وأصداف الرخويات) موجودة في كافة أجزاء مجرى النهر مع زيادة نسبية في القاطع الشمالي، كان لابد من التفكير في دور صناعة الأسمدة الفوسفاتية في القائم في هذه الزيادة. إضافة بطبيعة الحال إلى المصادر الصناعية في كل من سوريا وتركيا والتي لا تتوفر لدينا معلومات عنها. تأتي أهمية صناعة الأسمدة الفوسفاتية في القائم بسبب تعاملها مع خام الفوسفات الذي يتميز عن باقي الصخور الطبيعية بمحتواه العالي من الكاديوم، إضافة إلى الموقع الجغرافي للمعمل الذي يقع قرب مدخل نهر الفرات إلى العراق. تم في الدراسة الحالية متابعة تركيز عنصر الكاديوم في مجمع القائم في كافة مراحل التصنيع اعتباراً من الخام والمنتج النهائي مروراً بالنفايات الصلبة والسائلة الناتجة من هذه الصناعة، إضافة إلى تحليل الرواسب الطبيعية لوادي القائم قبل مصبه في نهر الفرات. شملت التحاليل خام الفوسفات، الخام بعد التحميص (الكلسنة)، الخام المركز بعد الغسل وإزالة الجير، سماد TSP، الجبس الفسفوري، نفايات الجير (Slime)، المياه القاعدية، المياه الحامضية، المياه المتعادلة ورواسب وادي القائم.

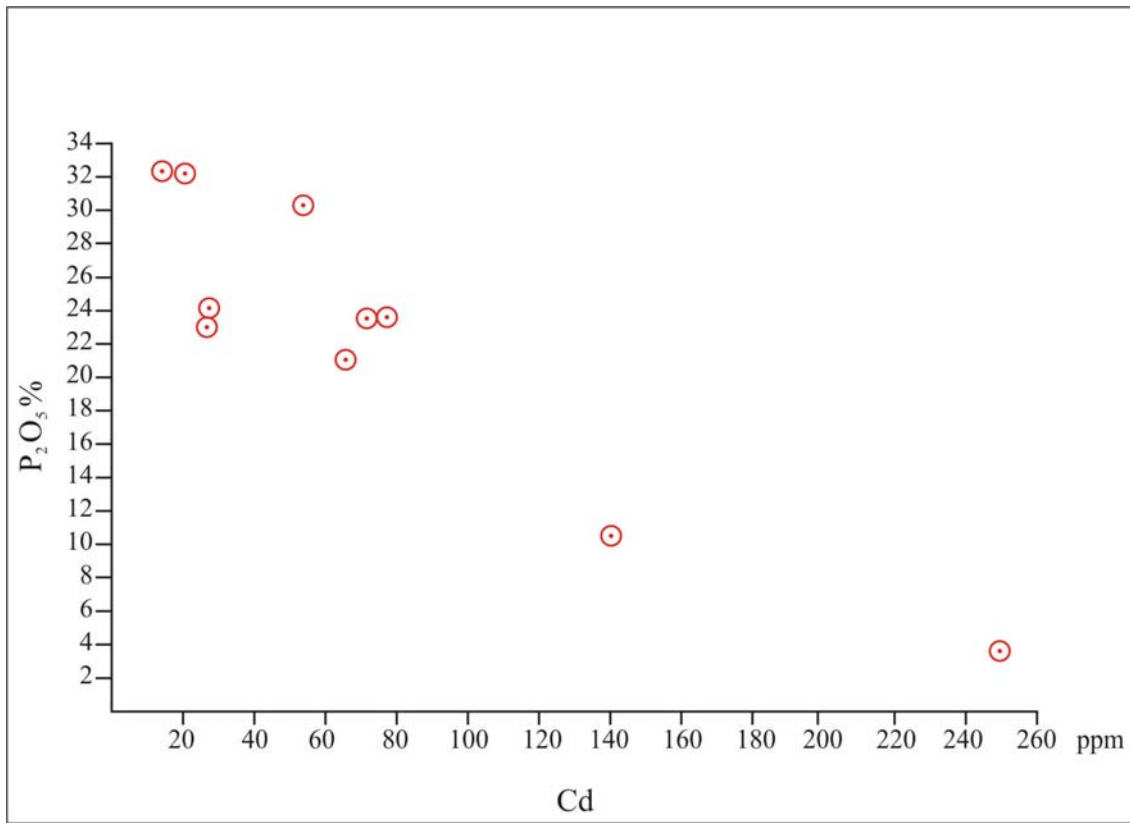
بينت النتائج (الجدول 5) إن الخام المستعمل والوارد من مناجم عكاشات يحتوي على حوالي 52 ppm Cd، ينخفض إلى 42 ppm بعد التحميص، حيث يعتقد أن قسم من الكاديوم يمكن أن يفقد من الخام خلال هذه العملية بسبب حرارة التحميص في الأفران (حوالي 1000° مئوية) وبعد عملية غسل الجير من الخام المحمص يتضح إن أغلب الكاديوم يتركز في الجير $[Ca(OH)_2]$ ، حيث يبلغ تركيزه في هذه النفايات حوالي 120 ppm في حين لا يحتوي ركاز الفوسفات إلا على حوالي 34 ppm وهذا التوزيع يمكن ملاحظته أيضاً من خلال العلاقة السالبة القوية بين خامس أكسيد الفسفور والكاديوم في الصخور الفوسفاتية في عكاشات (الشكل 2)، حيث يبدو أن الكاديوم موجود بشكل أساسي في الشوائب الكربونية الموجودة مع المكونات الفوسفاتية في هذه الصخور وعلى الأغلب في إحلال بلوري محل الكالسيوم في كربونات الكالسيوم وذلك بسبب تقارب أنصاف الأقطار الأيونية لكل من الكالسيوم (0.99 Å) والكاديوم (0.97 Å) إضافة إلى تشابه التكافؤ (Mason, 1966).

لا يحتوي الجبس الفسفوري وهو النفايات الناتجة من صناعة حامض الفوسفوريك إلا على نسبة ضئيلة من الكاديوم بلغت حوالي 5 ppm، في حين يحتوي سماد TSP على حوالي 26 ppm من الكاديوم. أما المياه الصناعية المتخلفة من عملية صناعة الأسمدة الفوسفاتية فقد تم قياس الكاديوم في النوع الحامضي فقط وهي المياه المرافقة للجبس الفسفوري، حيث احتوت على 1.1 ppm من الكاديوم في حين لم تكن التراكيز ضمن مستوى تحسس جهاز مطياف الامتصاص الذري بالنسبة للمياه القاعدية والمتعادلة. علماً إن الأخيرة تنتج من خلط المياه الحامضية مع المياه القاعدية ويبدو إن الكاديوم الموجود في الأولى يترسب بفعل تغير الدالة الهيدروجينية بعد التعادل.

بينت تحاليل رواسب وادي القائم (الجزء الطيني) أنها تحتوي على حوالي 3.3 ppm من الكاديوم وهي نسبة مقاربة لما وجد في محطة الكرابلة (قبل وادي القائم)، حيث مدخل النهر إلى العراق وأقل من محطة العبيدي (بعد وادي القائم). إن هذه النتائج توضح عدم مساهمة معمل القائم لصناعة الأسمدة الفوسفاتية في زيادة تراكيز الكاديوم في بيئة نهر الفرات، خاصة وأن النفايات الصلبة تخزن في مواقع بعيدة عن النهر، وأن المياه المتعادلة التي تطلق إلى وادي القائم تحتوي على كاديوم بنسبة أقل من 0.004 ppm (مستوى تحسس جهاز التحليل)، وهي بذلك ليست مصدراً للتلوث.

جدول 5: تركيز الكاديوم في نواتج صناعة الأسمدة الفوسفاتية في القائم ورواسب وادي القائم

تركيز الكاديوم (ppm)	نوع العينة
51.7	خام الفوسفات
42.0	الخام بعد التحميص
34.3	ركاز الفوسفات
119.7	المخلفات الجيرية
4.7	الجبس الفوسفوري
25.7	سماد TSP
1.13	المياه الحامضية
<0.004	المياه القاعدية
<0.004	المياه المتعادلة
3.3	رواسب وادي القائم



شكل 2: العلاقة الارتباطية بين خامس أكسيد الفسفور والكاديوم في خام الفوسفات في عكاشات (البيانات من القرعة غولي، 1993)

■ الفعاليات الزراعية

المقصود هنا هو استعمال الأسمدة الفوسفاتية في الزراعة في المناطق الواقعة ضمن حوض نهر الفرات في كافة الدول التي يمر عبرها النهر. إن معظم الأسمدة الفوسفاتية في العالم تحتوي على نسب عالية من الكاديوم (Hutton, 1983) وينتقل الكاديوم من السماد إلى التربة بعد تحلله ويصبح متاحاً للنبات كما أن قسماً كبيراً منه ينتقل إلى النهر بفعل الميازل ويستقر مرة أخرى في المعادن الطينية كأيون قابل للتبادل أو يشكل معقدات مع المواد العضوية أو يترسب مع أكاسيد الحديد والمنغنيز على سطوح الحبيبات الرملية في رواسب النهر. إن هذا المصدر من المصادر المحتملة للتلوث بالكاديوم في بيئة الفرات بسبب إعادة تصريف مياه الميازل السحيقة إلى النهر. إن موضوع احتواء الأسمدة الفوسفاتية على نسبة عالية من الكاديوم القابل للذوبان من المشاكل العالمية في الوقت الحاضر بسبب انتقاله إلى الإنسان عبر السلسلة الغذائية (Hutton, 1983)، وحيث إن تركيز الكاديوم عالي في كافة أجزاء النهر وخاصة في جزئه الشمالي فإن هذا المصدر ليس مقصوداً على العراق فقط وإنما يمكن أن تكون المساهمة أكبر من الدول الأخرى التي يمر عبرها النهر.

■ مطروحات المياه الثقيلة

كافة المدن الكبيرة والصغيرة في حوض الفرات تصرف مياهها الثقيلة إلى النهر بدون معالجة تذكر ولا تتوفر لدينا معلومات دقيقة عن كميات هذه المياه ولا عن نسب الكاديوم فيها في العراق، غير إن التجربة العالمية في هذا المجال تبين إن المخلفات الصلبة من المياه الثقيلة تحتوي على نسب عالية جداً من الكاديوم بلغ معدلها في بريطانيا 200 ppm وتراوح بين (60 - 1500) ppm، في حين بلغ معدلها في الولايات المتحدة 43 ppm وتراوح بين (1 - 140) ppm (Davies, 1980). وحسب (D.O.E., 1977) فإن معدل الكاديوم في الجزء الصلب من المياه الثقيلة هو 50 ppm في الأحوال الاعتيادية. إن هذا المصدر يمكن أن يكون من المصادر المهمة جداً في زيادة تركيز الكاديوم في بيئة نهر الفرات من منابعه في تركيا وإلى مصبه في شط العرب في العراق وذلك للتراكمات العالية من الكاديوم التي تحتويها المياه الثقيلة التي تصرف في العادة بدون معالجة تذكر إلى النهر.

■ المعادن الثقيلة

تحتوي رواسب الأنهار على تراكيز مختلفة من المعادن الثقيلة (Heavy Minerals) هي ناتج تعرية صخور مختلفة في منابع ووظائف الأنهار تنقل بواسطة مياه السيول إلى مجاري الأنهار وتشكل جزءاً يسيراً من المكونات المعدنية للرواسب النهرية. بينت دراسة البصام والمختار (2008) وجود عدة أنواع من هذه المعادن في رواسب نهر الفرات. تشكل المعادن الثقيلة المعتمدة (Opaque Minerals) حوالي 32% منها وتتراوح بين (21 - 48) %، وهي فتاتيات دقيقة الحجم من معادن فلزية معظمها أكاسيد حديدية، وتظهر أعلى التراكيز في موقعي الكرابلة والعبيدي عند مدخل الفرات إلى الأراضي العراقية وكذلك في منطقة هيت. بينت المعالجة الإحصائية للبيانات الخاصة بالعلاقات الارتباطية بين المعادن الثقيلة والعناصر الثقيلة في رواسب نهر الفرات (البصام والمختار، 2008) إن للكاديوم علاقة ارتباطية موجبة ذات قيمة معنوية مع هذه المجموعة من المعادن الثقيلة بلغت +0.57 وهي العلاقة الايجابية الوحيدة للكاديوم مع المعادن الثقيلة التي تم تشخيصها وتحديد تراكيزها في رواسب الفرات وبالتالي يمكن أن يكون للمعادن الثقيلة المعتمدة الموجودة في رواسب نهر الفرات والتي تسود فيها أكاسيد الحديد دور مهم في إغناء رواسب القاطع الشمالي من النهر بعنصر الكاديوم، غير إنها لا تفسر المحتوى العالي للكاديوم على طول مجرى نهر الفرات في العراق.

■ الطبيعة الهيدرولوجية لنهر الفرات

إن للطبيعة الهيدرولوجية لمجرى نهر الفرات في العراق دور محتمل في استمرار التراكيز العالية من أعلى النهر إلى مصبه، حيث تقل سرعة الجريان بشكل كبير عند دخول النهر إلى السهل الرسوبي، وتزداد المواد العضوية ويقل تركيز الأوكسجين المذاب وتزداد نسبة الأطينان في الرواسب النهرية وهذه عوامل مساعده على تركيز الكاديوم المضاف إلى البيئة من مصادر النشاط البشري في رواسب النهر. يمكن تحليل زيادة تراكيز الكاديوم في أصداف الرخويات بقابلية معدن الأراغونايت الذي تتكون منه هذه الأصداف على استيعاب عناصر عديدة من ضمنها الكاديوم من خلال الإحلال محل الكالسيوم لتشابه أنصاف أقطارهما الأيونية (Mason, 1966). وقد لاحظ العديد من الباحثين في هذا الموضوع إن للأحياء اللاقضية ومنها الرخويات قابلية عالية لتركيز عنصر الكاديوم وعناصر ثقيلة أخرى في أصدافها وأجزاءها الرخوة (Kilgour, 1991, Matuseviciute et al., 2005, Davies et al., 2006 and Liu et al., 2009).

الاستنتاجات

- تتميز رواسب نهر الفرات بتراكيز عالية نسبياً من الكاديوم وفي كافة أجزاء النهر من القائم إلى الناصرية مع اتجاه نحو الزيادة في القاطع الشمالي منه. ولوحظت هذه الزيادة في أصداف الرخويات المائية أيضاً.
- يمكن تشخيص مصدرين محتملين للزيادة العامة في تركيز الكاديوم في بيئة نهر الفرات هما الأسمدة الفوسفاتية الحاوية على تراكيز عالية من هذا العنصر بشكل قابل للذوبان والذي ينتقل إلى البيئة النهرية عبر المبال أو البزل الجوفي إلى النهر عبر طبقة التربة. والمصدر الثاني هو المياه الثقيلة المصروفة إلى النهر بدون معالجة.
- يرجح أن تكون هناك مساهمة مهمة للمعادن الثقيلة المعتمدة في الإغناء النسبي للكاديوم في رواسب القاطع الشمالي والاحتمال الأرجح أن المصادر الخارجية لها الدور الأكبر في هذا المجال.

التوصيات

- متابعة الموضوع من خلال إجراء تحاليل دقيقة لمياه البزل ومياه الصرف الصحي والمطروحات الصناعية السائلة في باقي المعامل الواقعة على حوض الفرات.
- التعرف على المصادر المحتملة للتلوث بعنصر الكاديوم في كل من سوريا وتركيا وتحديد مدى مساهمتها في إغناء هذا العنصر في بيئة نهر الفرات.
- ترشيد استعمال الأسمدة الفوسفاتية في الزراعة.
- ربط المبال السيحية شرق الفرات بالمبزل الرئيسي.
- معالجة المياه الثقيلة قبل إطلاقها إلى البيئة النهرية ووضع رقابة بيئية على تراكيز العناصر السامة التي تحتويها هذه المياه وعلى غرار الرقابة المفروضة على المطروحات الصناعية السائلة.

شكر وتقدير

يتقدم الباحث بجزيل الشكر والتقدير إلى السيد يونس إبراهيم الساعدي، الجيولوجي في الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين لتوفيره بعض المصادر الحديثة ذات العلاقة بالبحث.

المصادر

- البصام، خلدون، 1998. محتوى وتوزيع العناصر الثقيلة في رواسب نهر الفرات. البرنامج الوطني للاستخدام الأمثل للموارد المائية في حوض نهر الفرات، وزارة الزراعة، تقرير داخلي.
- البصام، خلدون، 1999. الاحتمالات الكامنة للتلوث بالعناصر الثقيلة في حوض نهر الفرات على ضوء الأيونات القابلة للتبادل في الرواسب الطينية. البرنامج الوطني للاستخدام الأمثل للموارد المائية في حوض نهر الفرات، وزارة الزراعة، تقرير داخلي.
- البصام، خلدون، 2000. محتوى وتوزيع العناصر الثقيلة في أصداف الرخويات المائية في حوض نهر الفرات. البرنامج الوطني للاستخدام الأمثل للموارد المائية في حوض نهر الفرات، وزارة الزراعة، تقرير داخلي.
- البصام، خلدون والمختار، لمى، 2008، المعادن الثقيلة في رواسب نهر الفرات. مجلة الجيولوجيا والتعدين العراقية، المجلد 4، العدد 1، ص 29 - 42.
- الحديثي، خالد إبراهيم، 1994. هيدروكيميائية خزان سد القادسية، العراق. رسالة دكتوراه، جامعة بغداد، 208 صفحة.
- القرة غولي، ناهدة عبد الكريم، 1983. الصخور أو الخامات الفوسفاتية لعكاشات (الصحراء الغربية في العراق) كأسمدة. المؤتمر الجيولوجي الأردني الأول، عمان (وقائع المؤتمر).
- العبيدي، محمود شاكر، 1983. هيدروكيميائية نهر الفرات والتلوث البيئي المحتمل من القائم حتى الحلة. رسالة ماجستير، جامعة بغداد، 255 صفحة.
- عيسى، مرتضى جبار، 1995. هيدروكيميائية وتلوث نهر الفرات جنوب سدة الهندية. رسالة ماجستير، جامعه بغداد، 190 صفحة.

- Abdul Rauf, M., Ubaidullah, M. and Abdullah, S., 2009. Assessment of heavy metals in sediments of the River Ravi, Pakistan. International Jour. of Agriculture and Biology, Vol.11, p. 197 – 200.
- Alam, I., Al-Arfaj, A. and Sadiq, M., 1998. Metal concentrations in sediment samples collected during Umitaka-Maruru cruises in 1993 – 1994. In: Otsuki *et al.* (Eds.), Offshore Environment of the ROPME Sea Area After The War-Related Oil Spill. Terra. Sci. Publ. Co., Tokyo.
- Al-Bassam, 1982. The geology and economic potential of the Tethyan phosphorites of Iraq. GEOSURV, int. rep. no.1315.
- Al-Bassam, K. and Taka, A.Sh., 2011. A reconnaissance survey of Cd content in Kidney stones. Iraqi Bull. Geol. Min., Vol. 7, No.1, p. 87 – 91.
- Al-Bassam, K., Hak, J. and Watkinson, D.H., 1982. Contribution to the origin of the Serguza lead – zinc – pyrite deposit, northern Iraq. Mineral Deposita, Vol.17, p. 133 – 149.
- Al-Janabi, Y., Al-Sa'adi, N., Zainal, Y., Al-Bassam, K., and Al-Delaimy, M., 1992. GEOSURV Work Procedures, Part 21: Chemical Laboratories. GEOSURV, int. rep. no. 1991.

- Banat, K., M., Al-Rawi, Y.T. and Al-Rawi, I., 1981. Heavy metals distribution in the sediments of the Euphrates River (Iraq). Iraqi Jour. Sci., Vol.22, p. 554 – 568.
- Baturin, G.N., 1982. Phosphorites on the sea floor: Origin, Composition and Distribution. Dev. In: Sedim., Vol.33, p. 231 – 278, Elsevier.
- Charkhabi, A.H., Sakizadeh, M. and Bayat, R., 2008. Land use effects on heavy metal pollution of river sediments in Guilan, southwest of the Caspian Sea. Caspian Jour. Environ. Sci., Vol.6, p. 133 – 140.
- Davies, B.E., 1980. Trace element pollution. In: B.E., Davies (Ed.). Applied Soil Trace Elements. J. Wiley & Sons Ltd., 4282pp.
- Davies, O.A., Allison, M.E. and Uyi, H.S., 2006. Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment and periwinkle (*Tympanotonus fuscatus var radula*) from the Elechi Creek, Niger Delta. African Jour. Biotechnology, Vol.5, p. 968 – 973.
- De Filippo, R.J., 1975. Cadmium. In: Mineral Facts and Problems. US Bureau of Mines, Bulletin no.667, p. 195 – 204. US Dept. of the Interior.
- D.O.E., 1977. Report of the working party on the disposal of sewage sludge to London. National Water Council, (for) Dept. of the Environment, UK, 65pp.
- Fleischer, M., Sarofim, A.F., Fassett, D.W., Hammond, P., Shacklette, H.T., Nisbet, I.C. and Epstein, S., 1974. Environ. Health Perspec., Vol.7, p. 253 – 323.
- Furst, A., 1971. Trace elements related to cancer, In: H.L., Cannon and H.C., Hops (Eds.). Environmental Geochemistry In Health and Disease. The Geological, Soc Am., Memoir No.123, p. 109 – 130.
- Gong, H., 1975. The geochemistry of cadmium. Thesis, Dept. of Geosciences, Pennsylvania State University, USA, 114pp.
- Gunn, A., Gould, T.C. and Anderson, W.A.D., 1963. Cadmium-induced interstitial cell tumors in rats and mice and their prevention by zinc. Jour. Natl. Cancer Inst., Vol.31, 745pp.
- Hanya, T., 1971. Discussion. In: H.L., Cannon and H.C., Hopps (Eds.). Environmental Geochemistry in Health and Disease. The Geological Soc. Am., Mem., No.123, 221pp.
- Heath, J.C., Daniel, M.R., Dingle, J.T. and Webb, M., 1962. Cadmium as a carcinogen. Nature, Vol.193, p. 592 – 593.
- Hutton, M., 1983. The environmental implication of cadmium in phosphate fertilizers. Phosphorus and Potassium, No.123, p. 33 – 36.
- Jain, C.K. and Ali, I., 2000. Adsorption of cadmium on river sediments: Quantitative treatment of the large particles. Hydrological Processes, Vol.14, p. 261 – 270.
- Kazantzis, G. and Hanbury, W.J., 1966. Induction of sarcoma in the rat by cadmium sulphide and by cadmium oxide. British Jour. Cancer, Vol.20, p. 190 – 199.
- Khalid, R.A., 1980. Chemical mobility of cadmium in sediment-water systems. In: J.O., Nriagu (Ed.). Cadmium in the Environment. Ch. 8, p. 257 – 304. J. Wiley-Interscience Publ.
- Kilgour, B.W., 1991. Cadmium uptake from cadmium-spiked sediments by four freshwater invertebrates. Bull. Environmental Contamination and Toxicology, Vol.47, p. 70 – 75.
- Liu, Y., Sun, C., Xu, J. and Li, Y., 2009. The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions. Jour. Hazardous Materials. Internet data.
- Martin, J.H., Knauer, G.A. and Flegal, A.R., 1980. Cadmium in natural waters. In: J.O., Nriagu (Ed.). Cadmium in the Environment, Ch.5, p. 71 – 115. J. Wiley-Interscience Publ.
- Mason B., 1966. Principles of Geochemistry, 3rd edit., J. Wiley & Sons, Inc., 329pp.
- Matuseviciute, A. and Eitminaviciute, I., 2005. Effects of different cadmium concentrations on survival reproduction and adaptation of *Eisenia Fetida Californica*. Acta Zoologica Lituanica, Vol.15, p. 361 – 369.
- Mwashote, B.M., 2003. Levels of cadmium and lead in water sediments and selected fish species in Mombasa, Kenya. Western Indian Ocean. Jour. Mar. Sci, Vol.2, p. 25 – 34.
- Nordberg, G.F., 1974. Health Hazards of Environmental Cadmium Pollution. AMBIO, Vol.3, p. 55 – 66.
- Nriagu, J.O., 1980. Production, uses and properties of cadmium. In: J.O., Nriagu (Ed.), Cadmium in the Environment, Ch.2, p. 35 – 70. J. Wiley-Interscience Publ.
- Perry, H.M., 1971. Trace elements related to cardiovascular disease. In: H.L., Cannon and H.C., Hopps (Eds.). Environmental Geochemistry in Health and Disease. The Geol. Soc. Am. Inc. Memoir No.123, p. 179 – 195.
- Pickering, W.F., 1980. Cadmium retention by clays and other soil or sediment components. In: J.O., Nriagu (Ed.), Cadmium in the Environment, Ch.10, p. 365 – 398, J. Wiley-Interscience Publ.
- Piotrowski, S., 2004. Geochemical characteristics of bottom sediments in the Odra River estuary, Roztoka Odrzanska (northwest Poland). Geological Quarterly, Vol.48, p. 61 – 76.

- Puyate, Y.T., Rim- Rukeh, A. and Awatefe, J.K., 2007. Metal pollution assessment and particle size distribution of bottom sediment of Orogodo River, Agbor, Delta State, Nigeria. Jour. of Applied Sciences, Vol.12, p. 2056 – 2061.
- Raspor, B., 1980. Distribution and speciation of cadmium in natural waters. In: J.O., Nriagu (Ed.), Cadmium in the Environment, Ch.6, p. 147 – 236, J. Wiley-Interscience Publ.
- Roe, F.J.C., 1964. Cadmium neoplasia: Testicular atrophy and Leydig cell hyperplasia and neoplasia in rats and mice following the subcutaneous injection of cadmium salts. Brit. Jour. Cancer, Vol.18, p. 674 – 681.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geol. Soc. America Bull, Vol.72, p. 175 – 192.
- WHO (World Health Organization), 1993. Guidelines for drinking water quality. Geneva.
- Vinogradov, A.P., 1959. The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils, 2nd ed. Consultants Bureau, New York, 209pp.
- Yasumura, S., Vartsky, D., Ellis, K.J. and Cohn, S.H., 1980. Cadmium in human beings. In: J.O., Nriagu (Ed.), Cadmium in the Environment. Part 1: Ecological Cycling, p. 12 – 34. J. Wiley-Interscience Publ.