



## بررسی توزیع غلظت عناصر در آب و رسوبات چشمه‌های گرم و معدنی رامسر



- 1- پگاه مختاریپور، دانشجو رشته منابع طبیعی محیطزیست- گرایش آلودگی‌های محیط، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن
- 2- کیوان صائب، دانشیار گروه محیطزیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن
- 3- محمدرضا انصاری، استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس



### چکیده :

در دامنه‌های جنوب و جنوب شرقی رامسر تعداد 9 چشمه گرم و معدنی با دمای سطحی 20-60 °C وجود دارد که به همراه این چشمه‌ها رسوبات و توده‌های زیستی عمدتاً از نوع سیانوباکتری‌های ترموفیل حضور دارند که در شرایط محیطی این چشمه‌ها رشد و نمو یافته اند. هدف از انجام این مطالعه تعیین میزان غلظت فلزات سنگین در آب و رسوبات ته نشین شده در بستر این چشمه‌ها و سنجش توانایی حذف فلزات سنگین بتوسط رسوبات ته نشین شده که میزان جذب این فلزات بتوسط رسوبات همراه با آب بترتیب  $Zn < Pb < Ni < Co < Li < Cd < As$  می‌باشد.

کلمات کلیدی: (رسوبات، چشمه‌های گرم معدنی، رامسر)

### Abstract:

There are 9 mineral Thermal springs with a surface temperature of 20-60 °C in the southern and southeastern slopes of Ramsar. Thermophilic cyanobacteria grow in sediments and biomass in environmental conditions of mineral hot springs. The aim of the present study is to measure concentrations of heavy metals in water and associated sediments of thermal springs and to assess the ability of sediments to remove heavy metals. The order of heavy metals absorption by sediments were as follows:  $Zn < Pb < Ni < Co < Li < Cd < As$ .

Keywords : ( Sediment, Thermal Springs, Ramsar)



### مقدمه :

حضور فلزات سنگین در منابع آبی به دلیل اثری که بر فون و فلور دریافت کننده دارد تبدیل به یک مشکل شده است (Gupta and Rastogi 2008). یکی از اساس ترین مسائل و مشکلات در ارتباط با فلزات سنگین عدم متابولیزه شدن آنها در بدن می باشد. در واقع فلزات سنگین پس از ورود به بدن دیگر از بدن دفع نشده بلکه در بافت‌هایی مانند چربی، عضلات، استخوانها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می گردند. این امر موجب بروز بیماریها و عوارض متعددی در بدن می شود (کریاسی و همکاران، 1388). از دیدگاه ژئوشیمی زیست محیطی، رسوبات مهمتری بخش سنگ کره به شمار می روند، زیرا محل نهایی تجمع عناصر بالقوه سمی در محیط آبی اند و در شرایطی خاص میتوانند خود به عنوان منبع آلودگی در آب عمل کنند از آنجائیکه فلزات سنگین در رسوبات نهشته میشوند، ردیابهای بسیار مناسبی برای نمایش میزان آلودگی محیطی هستند (Kelly and Thornton 1996). ساختار شیمیایی رسوبات بستگی به میزان عناصر موجود در آب، نرخ رسوب گذاری عناصر از آب به رسوب، شرایط فیزیکی و شیمیایی عناصر و همچنین ویژگی آب از نظر قلیائیت و غلظت اکسیژن محلول دارد. در حقیقت هر فلزی در PH و قلیائیت مختلف نرخ رسوب گذاری متفاوتی را نشان می دهد (Bowen,



1979). به طور کلی بر اساس مطالعات انجام شده افزایش سختی آب، PH و کاهش دما باعث افزایش میزان فلزات در رسوب می شود (سمایی، 1378). عواملی مانند PH، پتانسیل ردکس و دما به تنهایی اما بیشتر به کمک فرایندهای باکتریایی بر انحلال پذیری، تحرک و رسوب کردن فلزات بالقوه سمی تاثیر دارند. این عوامل و چند عوامل دیگر در واکنش های پیچیده، شکل شیمیایی (گونه فلزی) وارد شونده به محیط زیست را تعیین می کنند. بدلیل وجود وجود بار منفی در ذرات رسی، رسوبات محلی برای تجمع یون های فلزی بوده و در صورتی که تحت تاثیر جریان های فیزیکی آب قرار نگیرند می توانند منبع سمی نسبتا پایداری را به وجود آورند و به صورت ذخایر طولانی مدت برای آلاینده ها در محیط باشند (Spencer and Macleod, 2002).



## روش تحقیق:

چشمه های آب گرم در منطقه رامسر در شمال ایران واقع شده اند. این شهر بین طول جغرافیایی 50 درجه و 38 دقیقه تا 50 درجه و 44 دقیقه شرقی و عرض جغرافیایی 36 درجه و 49 دقیقه تا 36 درجه و 57 دقیقه شمالی و در ارتفاع 20 متر از سطح دریای آزاد واقع شده اند و این چشمه های گرم بوسیله انبوهی از گسلش هایی که عمدتاً از نوع راندگی اند به وجود آمده اند و آب این چشمه عمدتاً جزء رخساره سدیم پتاسیم و نیز از رخساره کلسیم منیزیم طبقه بندی می شوند (عابد سلطان و همکاران، 1389).

عناصر و املاح محلول در آب چشمه ها شامل گوگرد، آرسنیک، کربن و کربنات ها، کاتیون های قلیایی و عناصر کمیاب می باشد. با توجه به بالا بودن غلظت املاح موجود در آب چشمه های گرم و تغییرات شدید دمایی در زمان ظهور آب در سطح زمین، برخی از عناصر به درجه اشباعیت با یکدیگر واکنش داده و کانی های مختلفی (رسی و غیر رسی) در این چشمه های گرم رسوب می کنند که در حین رسوب گذاری می توانند عناصر سنگین موجود در آب را در خود جذب کنند.

نمونه های آب از 9 چشمه مذکور اخذ و پس از نمونه برداری ضمن صاف کردن با کاغذ صافی واتمن 42 در ظروف یکبار مصرف پلی اتیلنی نگهداری شد پس از برداشت نمونه ها از چشمه های آبگرم، نمونه ها توسط اسید نیتریک 0/64 اسیدی شدند و به PH= 2 رسیدند (این عمل برای جلوگیری از رسوب کردن فلز و به حداقل رساندن جذب سطحی توسط دیواره های ظرف لازم است). همچنین جهت تعیین میزان پارمترهای فیزیکی و شیمیایی آب چشمه ها، فاکتورهای دما، PH و EC (میزان هدایت الکتریکی) نیز در محل اندازه گیری و ثبت گردید. نمونه های آب برداشت شده به آزمایشگاه منتقل شد و توسط دستگاه ICP در آزمایشگاه ACME Lab کانادا مورد اندازه گیری قرار گرفت (Beltrame et al, 2009).

نمونه برداری رسوب به صورت تصادفی از چشمه های هتل قدیم، آب سیاه و سادات محله و از سطح بستر و دیواره حوضچه تهیه شد. از هر ایستگاه نمونه برداری سه نمونه برداشت گردید و نمونه ها کاملاً به صورت دستی با هم مخلوط گردیدند. سپس مقدار یک کیلوگرم از آنها درون کیسه های پلاستیکی تمیز تخلیه گردید و پس از برجسب زنی و ثبت مشخصات به آزمایشگاه منتقل شدند. در مورد نمونه های رسوب از روش هضم کامل اسیدی استفاده گردید. در این روش ابتدا 0/5 گرم رسوب خشک شده عبور داده شده از الک 100 در بشر تفلونی ریخته شد و 10 میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و 10 میلی لیتر اسید پر کلریک غلیظ اضافه گردید و به مدت یک ساعت با در پوش تفلونی تحت دمای 200 °C قرار گرفت. سپس با برداشتن در پوش نمونه تا رسیدن به حجم 2-3 میلی لیتر حرارت داده شد. پس از خنک شدن نمونه 10 میلی لیتر اسید هیدروفلوریک و 5 میلی لیتر اسید پرکلریک به نمونه اضافه گردید و دوباره تحت دمای 200 °C تا زمان از بین رفتن مواد جامد قرار گرفت. سپس در پوش تفلونی برداشته شد تا نمونه در اثر حرارت به حجم 2-3 میلی لیتر میلی لیتر برسد. پس از خنک شدن نمونه، 10 میلی لیتر اسید کلریدریک 1:1 به آن اضافه شد و به مدت 30 دقیقه تحت دمای 100 °C قرار گرفت. پس از خنک شدن نمونه محلول در بالن 50 میلی لیتر به حجم 2-3 میلی لیتر رسانده شد و قرائت میزان فلزات سنگین توسط دستگاه ICP انجام گردید، همچنین برای شناسایی کانی ها آنالیز XRD انجام گرفت.

تجزیه و تحلیل های آماری در محیط SPSS (version 16) انجام گرفت و صحت نرمال بودن داده ها توسط آزمون واریانس یک طرفه ANOVA با متد Kolmogorov-Smirnov مورد بررسی قرار گرفت. پس از اطمینان از نرمال بودن داده ها، برای بررسی همبستگی بین عناصر در محیط آب و رسوب از روش همبستگی پیرسون (Pearson correlation) استفاده شد و همچنین جهت بررسی و تعیین میزان تشابه بین نمونه های مختلف از آنالیز خوشه ای (Cluster analysis) داده ها استفاده گردید. جهت مقایسه عناصر با میانگین پوسنه زمین نیز از نرم افزار های ژئوشیمیایی GCDKIT استفاده گردید.



## نتایج :

بررسی تغییرات میزان جذب عناصر در نمونه های آب : نتایج اندازه گیری شده غلظت های فلزات سنگین موجود در نمونه های آب در جدول شماره 1 ارائه شده است . در نمونه های آب غلظت عنصر کبالت (0.0003 - 0.0033 ppb) با میانگین 0.0008 ppb، کادمیم (0.0005 - 0.005 ppb) با میانگین 0.0009 ppb ، سرب (0.001 - 0.01 ppb) با میانگین 0.0024 ppb ، نیکل (0.0002 - 0.02 ppb) با میانگین 0.003 ppb ، روی (0.005 - 0.05 ppb) با میانگین 0.02 ppb ، آرسنیک (0.03 - 0.3 ppb) با میانگین 0.09 ppb و لیتیم (0.07 - 1.7 ppb) با میانگین 0.5 ppb بوده است. حد اکثر میزان همه عناصر کبالت در چشمه H6 بدست بیشترین و کمترین غنی شدگی غلظت عناصر در آب چشمه های گرم به ترتیب متعلق به چشمه آب سیاه و صفاورد می باشد . توزیع غنی شدگی غلظت عناصر در نمونه های آب چشمه های گرم و معدنی رامسر به ترتیب زیر می باشد:  $Co < Cd < Pb < Ni < Zn < As < Li$

بررسی تغییرات میزان جذب عناصر در رسوبات: نتایج اندازه گیری شده غلظت های فلزات سنگین موجود در نمونه های رسوب در جدول شماره 2 ارائه شده است. در نمونه های رسوب غلظت عنصر روی (25ppm - 10) با میانگین 17.75 ppm ، سرب (15 - 40 ppm) با میانگین 28.75 ppm ، نیکل (15 - 50ppm) با میانگین 31.25 ppm ، کبالت (25 - 45 ppm) با میانگین 33.75 ppm ، لیتیم (25 - 55ppm) با میانگین 36.25 ppm ، کادمیم (40 - 55ppm) با میانگین 50 ppm و آرسنیک (45 - 75ppm) با میانگین 57.5 ppm بوده است. حد اکثر میزان روی در نمونه SID7 ، حد اکثر میزان سرب در نمونه SID2-1 ، حد اکثر میزان نیکل در نمونه SID2-1 ، حد اکثر میزان کبالت در نمونه SID 2-1 ، حد اکثر میزان لیتیم در نمونه SID 7 ، حد اکثر میزان کادمیم در نمونه SID 2-1,7 و حد اکثر میزان آرسنیک در نمونه SID 7 بدست آمده است . توزیع غنی شدگی غلظت عناصر در نمونه های رسوب چشمه های گرم و معدنی رامسر به ترتیب زیر می باشد:  $Zn < Pb < Ni < Co < Li < Cd < As$

با توجه به مطالعات XRD که بر روی رسوبات چشمه های آب گرم انتخابی صورت گرفته ، عمده کانی های تشکیل دهنده رسوبات شامل کلسیت، کوارتز، مونت موریلونیت، پیروفلیت، هالیت و باریت می باشند. که کانی های مونت موریلونیت و پیروفلیت جزء کانی های رسی و کانی های غیر رسی شامل شامل کلسیت، کوارتز، هالیت و باریت بوده و عمدتاً جذب عناصر سنگین و سایر عناصر موجود در آب توسط این کانی ها و عمدتاً کانی های رسی صورت پذیرفته است.

جدول 1: غلظت فلزات سنگین و در آب (بر حسب ppb)

	Co	Cd	Pb	Ni	Zn	As	Li
H1	0.0004	0.0005	0.002	0.002	0.01	0.06	0.36
H2	0.0003	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.065	0.375
H3	0.0007	0.0005	0.002	0.002	0.005	0.08	0.385
H4	0.0006	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.07	0.376
H5	0.0007	0.00005	0.001	0.0002	0.006	0.1	0.07
H6	0.003	0.005	0.01	0.02	0.05	0.3	1.8
H7	0.0003	0.0005	0.0025	0.002	0.02	0.03	0.4
H8	0.0004	0.0005	0.001	0.002	0.015	0.07	0.5
H9	0.0003	0.0005	0.0014	0.002	0.05	0.04	0.4
Average	0.0008	0.00095	0.002	0.004	0.02	0.09	0.5

جدول 2: غلظت فلزات سنگین در رسوبات (بر حسب ppm)

	Zn	Pb	Ni	Co	Li	Cd	As
SID1	13	40	50	45	35	55	45
SID2	23	30	40	30	25	50	55
SID6	10	30	15	35	30	40	75
SID7	25	15	20	25	55	55	55



Average	17.75	28.75	31.25	33.75	36.25	50	57.5
---------	-------	-------	-------	-------	-------	----	------

بررسی روابط همبستگی عناصر محلول موجود در آب چشمه های گرم رامسر نشان دهنده ارتباط مثبت و قوی بین عمده عناصر به جز روی می باشد بین (0.831 تا 1) و بیانگر منشأ یکسان بین عناصر موجود در آبهای گرم بوده است و همبستگی عناصر جذب شده در رسوبات نیز نشانگر، رابطه منفی معنی دار (-0.937) بین فلزات کادمیم و آرسنیک بوده است. (جدول 3و4).

آنالیز خوشه ای نمونه های آب نیز نشان می دهد که عمده چشمه ها حتی چشمه صفارود H5 (آب شیرین) در شاخه A و چشمه آب سیاه H6 در شاخه B قرار می گیرند. چشمه آب سیاه و دارای غلظتی چند برابری بوده و کاهش غلظت در دیگر چشمه ها می تواند به علت رقیق شدگی آبهای گرم بتوسط آبهای زیر زمینی سطحی توجیه گردد. (نمودار 1)

با توجه به دندروگرام آنالیز خوشه ای در رسوبات، نمونه های رسوب SID1 و SID2 چشمه آب گرم هتل قدیم در یک خوشه A قرار می گیرند یعنی میزان جذب عناصر مذکور در این رسوب ها مشابه و از سایر کمتر می باشد. و نمونه های رسوب SID6 و SID7 چشمه های گرم آب سیاه و سادات محله در خوشه B واقع می شوند و نشان دهنده این است که میزان جذب عناصر مذکور در رسوبات این چشمه ها بیشتر است. (نمودار 2)

جدول 3: بررسی روابط همبستگی عناصر محلول موجود در آب چشمه های گرم رامسر

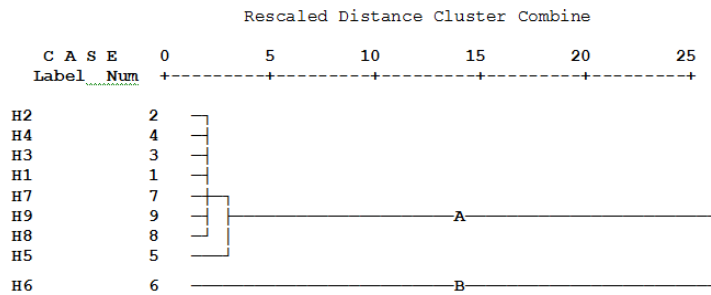
	Co	Cd	Pb	Ni	Zn	As	Li
Co	1						
Cd	.971	1					
Pb	.962	.982	1				
Ni	.971	1.000	.982	1			
Zn	.543	.647	.641	.647	1		
As	.963	.890	.837	.890	.429	1	
Li	.935	.990	.964	.990	.666	.831	1

جدول 4: بررسی روابط همبستگی عناصر ته نشین شده در رسوبات

	Zn	Pb	Ni	Co	Li	Cd	As
Zn	1						
Pb	-.686	1					
Ni	.003	.697	1				
Co	-.775	.923	.606	1			
Li	.452	-.722	-.355	-.427	1		
Cd	.576	-.114	.571	.00	.538	1	
As	-.387	-.225	-.822	-.271	-.227	-.937	1

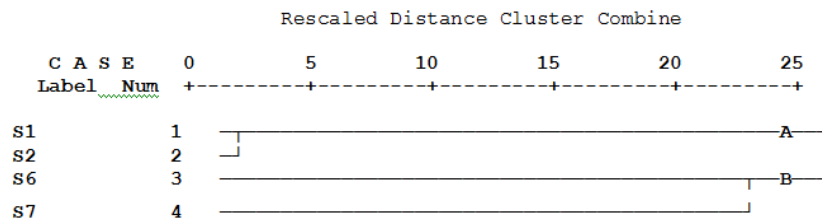


Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)



نمودار 1: دندروگرام آنالیز خوشه ای عناصر در آب چشمه های گرم

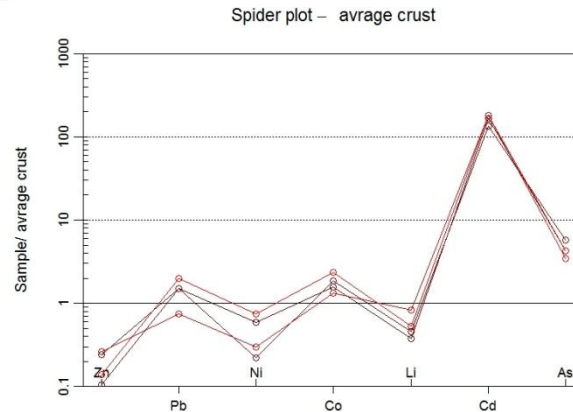
Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)



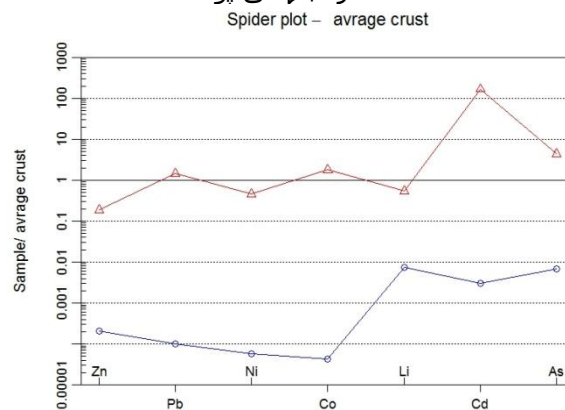
نمودار 2: دندروگرام آنالیز خوشه ای عناصر در رسوبات

جهت تعیین میزان توزیع و غنی شدگی عناصر مختلف در محیط های آب و رسوبات ، می توان غلظت عناصر در آن منطقه را به یک غلظت استاندارد شناخته شده بهنجار کرد، لذا پس از مقایسه غلظت عناصر مورد مطالعه در رسوبات موجود چشمه های هتل قدیم، آب سیاه و سادات محله که با حد میانگین عناصر مورد مطالعه در پوسته زمین بهنجار شده چنین می توان نتیجه گرفت که رسوبات توانسته اند مقادیر بالایی (یک تا چند صد برابری) از عناصر آرسنیک، کبالت، کادمیم، سرب را به خود جذب کنند. به گونه ای که آرسنیک 3-5 برابر، کبالت 1-2 برابر، کادمیم 100-200 برابر و سرب 1/5-2 برابر بیشتر از میانگین آن در پوسته زمین توسط رسوبات جذب شده است. (شکل 1) (Turkian and Wedephol, 1964).

در مقایسه میانگین غلظت عناصر بهنجار شده موجود در آبهای گرم و رسوبات در برابر میانگین پوسته (شکل 2) چنین می توان نتیجه گرفت که میزان جذب فلزات سنگین توسط رسوبات از تغییرات مقادیر غلظت عناصر در آب تبعیت می کنند و همان طور که در شکل 2 دیده می شود تغییرات میزان جذب عناصر در رسوبات آرایه ای مشابه آرایه ی تغییرات غلظت عناصر در آب چشمه های گرم را به نمایش می گذارند. لذا جهت تایید مسئله تبعیت میزان جذب فلزات سنگین توسط رسوبات از مقادیر تغییرات غلظت عناصر در آب ، تغییرات نسبی غلظت های بهنجار شده عناصر موجود در آبهای گرم و رسوبات در برابر میانگین پوسته در برابر یکدیگر مقایسه و با توجه به تغییرات نسبت (Co/Cd)<sub>n</sub> در رسوبات به ترتیب 91/9 و این میزان تغییرات در محیط های آبی 81/3 بوده است و همچنین تغییرات نسبت (Pb/Ni)<sub>n</sub> که در رسوبات 3 و این میزان تغییرات در محیط های آبی 2/4 بوده که خود حکایت از مشابهت بین نسبت عناصر بهنجار شده به میانگین پوسته زمین دارد.



شکل 1: مقایسه تغییرات غلظت عناصر سنگین در رسوبات در برابر میانگین تغییرات عناصر سنگین استاندارد جهانی پوسته



شک: مقایسه غلظت عناصر در آب و رسوبات چشمه‌های آب گرم رامسر با غلظت عناصر در پوسته زمین



## نتیجه گیری :

بررسی آماری و رفتار ژئوشیمیایی عناصر موجود در آب چشمه‌های آب گرم رامسر چنین بر می آید که بیشترین و کمترین میانگین مقادیر عناصر مختلف و توزیع غنی شدگی غلظت عناصر در نمونه‌های آب چشمه‌های آب گرم و معدنی رامسر به ترتیب متعلق به عناصر  $Co < Cd < Pb < Ni < Zn < As < Li$  بوده و چشمه‌های هتل قدیم، آب سیاه، مادر شاه، زیر پل، سادات محله، کش و سنگ بنه دارای همبستگی قوی و منشأ یکسان می‌باشند.

بررسی آنالیز آماری و رفتار ژئوشیمیایی عناصر جذب شده بتوسط رسوبات در چشمه آب گرم هتل قدیم، آب سیاه و سادات محله رامسر نیز چنین نشان می دهد که بیشترین و کمترین میانگین مقادیر عناصر مختلف و توزیع غنی شدگی غلظت عناصر در نمونه‌های رسوب به ترتیب متعلق به عناصر  $Zn < Pb < Ni < Cd < Li < Co$  بوده است.

آنالیز خوشه ای در رسوبات موجود در چشمه‌های آب گرم نشان داد که نمونه های S7 و S6 موجود در چشمه های آب سیاه و سادات محله در مقایسه با رسوبات چشمه هتل قدیم بیشترین جذب عناصر را در خود داشته است و پس از مقایسه غلظت عناصر مورد مطالعه در رسوبات موجود در آب چشمه های گرم که با حد میانگین عناصر مورد مطالعه در پوسته زمین بهنجار شده اند چنین می توان نتیجه گرفت که رسوبات توانسته اند مقادیر بالایی از عناصر آرسنیک، کبالت، کادمیم، سرب را به خود جذب کنند. به گونه ای که آرسنیک 3-5 برابر، کبالت 1-2 برابر، کادمیم 100-200 برابر و سرب 1/5-2 برابر بیشتر از میانگین آن در پوسته زمین توسط رسوبات جذب شده اند. نتیجتاً رسوبت ته نشین شده از چشمه‌های آب گرم رامسر با شرایط کانی شناسی ارائه شده، دمای بین 30-65 °C، PH=5.5-6 و  $EC=19600-148300 \mu s/cm$



می‌توانند جذب بالایی از عناصر مختلف نظیر عناصر آرسنیک، کبالت، کادمیم، سرب، توریم و بیسموت را داشته باشند.



### تقدیر و تشکر:

این پژوهش بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد با عنوان اندازه گیری فلزات سنگین در آب، رسوبات و توده های زیستی سیانوباکتر های ترموفیل در چشمه های آبگرم رامسر بوده که بر خود می داریم از کلیه اساتید محترم دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن کمال تقدیر و تشکر را داشته باشیم.



### منابع فارسی :

سمایی، م.، 1378. بررسی میزان فلزات سنگین سرب و کادمیم در آب، رسوبات و بافت ماهیچه ای ماهی در رودخانه فره چای. پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، ص: 20-30. (سمایی، 1378)

عابد سلطان، فرناز، انصاری، محمدرضا، جعفری، محمدرضا. 1389، بررسی خواص درمانی چشمه های گرم رامسر و تشعشعات حاصل از سنگ ها و چشمه های گرم منطقه بر ساکنین آن، فصلنامه علمی پژوهشی زمین و منابع واحد لاهیجان، سال سوم، شماره دوم، تابستان 1389.

کرباسی، مهدی،، کرباسی، الهام،، صارمی، علی،، قربانی زاده خرازی، حسین،، 1388. بررسی میزان غلظت عناصر سنگین در منابع تامین کننده آب شرب شهرستان الشتر در سال 1388، فصلنامه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی لرستان، دوره دوازدهم، شماره 1، بهار 89.



### References:

- Beltrame MO, De Marco SG, Marcovecchio JE, Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons, A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina Estuarine, Coast Shelf Sci 2009; 85(1): 45-56,
- Bowen, H.J.M., 1979 Environmental Chemistry of the Element. Academic Press. London. 217p. (Bowen, 1979)
- Gupta, V.K., Rastogi, A. 2008. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae Spirogyra species: Kinetics and equilibrium studies, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee 247667, India
- Kelly, J. & Thornton, I., 1996, "Urban geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain", Applied. Geochemistry, Vol. 11 (1-2): 363-370.
- Spencer, K.L.; and MacLeod, L., 2002. Distribution and partitioning of heavy metals in estuarine sediment cores and implications for the use of sediment quality standards. Hydrology and Earth System Sciences. 6: 989-998. (Spencer & MacLeod, 2002)
- Turkian and Wedephol, K. H., 1964. Distribution of the elements in some major units of the earth crust. Geological Society of America Bulletin 72:175-192.