

# Ásványos összetétel és agyagásványos karakter jelentősége talajok komplex környezetgeokémiai vizsgálatában

*Németh Tibor – Sipos Péter*  
MTA Geokémiai Kutatóintézet, Budapest  
E-mail: ntibi@sparc.core.hu

## Összefoglalás

Cserhádi agyagbemosódásos barna erdőtalajok (Luvisol) nehézfém-eloszlását és egy esetleges szennyezéssel szembeni pufferképességét vizsgáltuk komplex környezetgeokémiai módszerrel. A vizsgálat szekvencionális kioldást és adszorpciós–deszorpciós kísérleteket foglal magába, kiegészülve az agyagásványok részletes vizsgálatával. A vizsgált talajokban a nehézfémek az agyagfrakcióban illetve a felhalmozódási szintben mutatnak dúsulást. A szekvencionális kioldások szerint a fémionok leginkább a Fe-oxidok, -hidroxidok szerkezetébe beépülve vannak jelen. Háromelemes kompetitív kísérletben a talajok adszorpciós kapacitása a  $Cu > Pb > Zn$  sorrendet követi. A deszorpciós vizsgálatok szerint is a nehézfémek elsősorban a Fe-oxidokon és az agyagásványokon adszorbeálódtak. Az analitikai transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint a klorit vermikulitosodása és az amorf Fe-oxidok bevonatok jelenléte növeli a rézadszorpciót. Számolnunk kell tehát azzal, hogy az agyagásványok természetes talajtani folyamatok révén és emberi hatásra is átalakulnak, mely során megváltoznak tulajdonságaik és ezáltal befolyásolják a nehézfémek mélység szerinti, alkotórészenkénti és időbeli eloszlását a talajokban.

## Summary

Heavy metal distribution and the puffer capacity against a contamination of brown forest soils (Luvisols) in Cserhát Mountains (North Hungary) were studied by complex environmental geochemical method. Sequential chemical extraction and adsorption–desorption experiments were carried out, complemented by detailed study of the clay minerals. In the studied soils the heavy metals exhibit accumulation in the clay fraction and in the B horizon. Based on the sequential chemical extractions the metals are mainly absorbed in the structure of iron-oxides, hydroxides. In tricationic competitive adsorption experiment the adsorption affinity of the soils for heavy metals follow the order  $Cu > Pb > Zn$ . Based on the desorption studies the heavy metals were adsorbed mainly by iron-oxides and by clay minerals. Analytical transmission electron microscopic studies revealed that chlorite vermiculitization and amorphous iron-oxide coatings increase the adsorption of copper. We have to take into account that clay minerals may alter in natural pedogenic processes or upon anthropogenic contamination. Thus, with their modified physico-chemical properties, clay minerals influence the distribution of heavy metals with the depth, by the soil constituents, or in the time.

## **Bevezetés**

Környezetünk egyre súlyosbodó terhelése és a növekvő fogyasztási igények miatt egyre fontosabbá válik a talajokat károsító vagy éppen javító folyamatok és azok hatásainak minél részletesebb megismerése. Az egyik ilyen igen jelentős folyamatsorozat a toxikus és esszenciális nyomelemekhez kapcsolódik. Ismernünk kell a talaj eredeti nyomelem-tartalmát, a fémes nyomelemek természetes eloszlását, megkötődését és mozgását. Ugyanakkor ismernünk kell mindezeket akkor is, ha a fémion jelentősen megnövekedett mennyisége miatt már nem mint nyomelem, hanem mint szennyező van jelen a talajban. Egyre szükségesebb, hogy előre lássuk mi fog történni a talajokban a fémionokkal, valamint hogy előre tudjuk, mikor melyik folyamattal (ioncsere, specifikus adszorpció, szerkezeti beépülés, kicsapódás) és melyik tényezővel (pl. talajoldat összetétele, pH, a talaj szerves és ásványos összetevői) vagy annak változásával kell meghatározóként számolnunk. A fenti tényezők közül az ásványos összetétel az, amely rövid időtávon a legstabilabb, és amelynek kellő részletességű vizsgálata jó biztonsággal, jó reprodukálhatósággal viszonylag könnyen elvégezhető. Míg az agyagásványok – mint jelentős fémion-megkötő talajkomponensek – természetes eredetű átalakulása a talajokban több évtized alatt is csekély mértékű (VELDE & PECK, 2002), addig az olyan kevésbé állandó tényezők, mint például a pH vagy a redox viszonyok évszakonkénti, sőt napszakonkénti változást mutatnak (SZALAI, 2008). Emberi hatásra azonban (pl. savas eső, intenzív műtrágyázás, nehézfém-szennyezés) az agyagásványok átalakulása jelentősen felgyorsulhat, ami a fiziko-kémiai tulajdonságaik módosulását is magával vonja.

Jelen munkájukban a szerzők cserhádi talajok komplex környezet-geokémiai kutatásának keretében szándékozzák feltárni az összefüggéseket az ásványos összetétel, különösen pedig az agyagásványok és a fémionok között, valamint bemutatni a lehetséges átalakulási folyamatokat és hangsúlyozni az agyagásványok változásainak jelentőségét fémionok megkötésében. Továbbá bemutatják azt a komplex vizsgálati módszert, amellyel ezek az összefüggések eredményesen kutathatók.

## **Komplex környezet-geokémiai vizsgálatok**

A nehézfémek eloszlását a talajban számos folyamat befolyásolja, amelyek hatására térben és időben is változó elemeloszlás alakul ki a talajszelvényen belül. Az eloszlás térbeli változása azonban nemcsak a mélység szerinti koncentrációváltozást jelenti, hanem a nehézfémek talajalkotók közötti megoszlásának változását is, ráadásul ezek szoros összefüggést mutatnak egymással. A talajalkotók és nehézfémek közötti kölcsönhatás vizsgálatára széles körben alkalmazzák az adszorpciók kísérleteket. Az adszorpció izotermák matematikai feldolgozásával kiszámítható a talaj nehézfémre vonatkoztatott maximális adszorpció kapacitása, továbbá meghatározható több, a megkötődés erősségére

utaló konstans is (BOHN et al., 1979). Az ilyen vizsgálatok azonban nem nyújtanak információt a vizsgált fémek talajalkotók közti aktuális megoszlásáról, valamint a megkötődésüket eredményező folyamatokról sem (GREEN-PEDERSEN et al., 1997). E hiány pótlására MORERA et al. (2001) javasolták először az adszorpciós kísérletek és a szekvenciális kioldások együttes alkalmazását. A szekvenciális kioldásos módszereket a vizsgálandó elemek speciációja, azaz a lehetséges kémiai előfordulási formáik közti megoszlásuk meghatározása céljából fejlesztették ki. Ez a cél azonban a tapasztalatok szerint nem feltétlenül teljesül. Ennek oka az, hogy a fémek a kioldás során újra adszorbeálódhatnak a talajalkotókon, vagy akár ki is csapódhatnak, továbbá az alkalmazott reagensek sem mindig specifikusak a célzott talajalkotókra nézve (BACON & DAVIDSON, 2008). E komplex vizsgálati módszer nagy idő és anyagi ráfordítást igényel, eredményei azonban a nehézfémek és a talajalkotók kölcsönhatásának pontosabb megismerését szolgálhatják. A fenti módszerek hiányosságai tovább csökkenthetők a nehézfémeket potenciálisan megkötő fázisok közvetlen vizsgálatával. SIPOS et al. (2005) például eredményesen alkalmazták az analitikai elektronmikroszkópot a talajalkotó szerves fázisok nehézfém-megkötő képességének meghatározására.

### **Anyag és módszer**

A komplex környezetgeokémiai vizsgálatok és a részletes ásványtani, agyagásványtani vizsgálatok a Cserhát különböző talajképző kőzetein (andezit, riolit, mészhomokkő, glaukonitos homokkő, slír) kialakult barna erdőtalajain történtek. A vizsgált talajszelvények talajtani, ásványtani, fizikai és kémiai jellemzőit SIPOS (2004) közli. Az agyagásványok részletes leírása NÉMETH & SIPOS (2007) munkájában olvasható. A részletesen vizsgált minták egy konkrét szelvény (Karancslapujtó) különböző genetikai szintjeiből származnak. A szekvenciális kioldásba még további talajmintákat is bevettünk.

A talajminták és az agyagfrakciók teljes nehézfém-tartalmát Philips PW 1410 típusú röntgenfluoreszcens spektrométerrel határoztuk meg porított mintákból préselt pasztillákból. Az adszorpciós és deszorpciós kísérleteket a teljes talajmintákon végeztük el, amelyekhez 1,5g mintát 100ml, 1200mg/l cinket, 250mg/l ólmot és 200mg/l rezet tartalmazó fém-nitrát oldattal reagáltattunk 48 órán át. Az adszorpciós kísérletek kiindulási pH-ját 5,5-re állítottuk be. Az agyagfrakciók egyelemes adszorpciós kísérleteit hasonló körülmények között végeztük a fémion 20–2000 mg/l-es oldatát használva. A szekvenciális kioldásokat LI et al. (1995) nyomán végeztük el az eredeti, valamint a nehézfémekkel kezelt talajmintákon a vízdoldható, kicserélhető, gyenge savval oldható, oxidálható, redukálható és a maradék nehézfém-frakciók meghatározása céljából. A fémek koncentrációját a kapott oldatokban Thermo Jarrel Ash Atomscan 25 típusú ICP-AES műszerrel határoztuk meg.

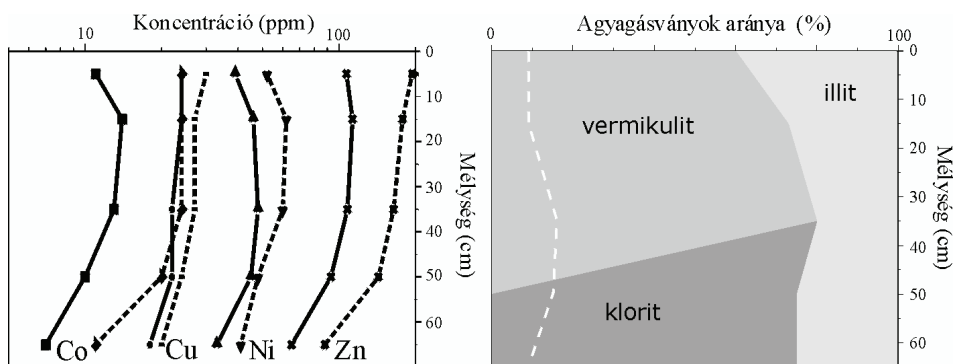
A minták ásványos összetételének meghatározása és agyagásványtani jellemzése röntgenpor-diffrakcióval történt (Philips PW 1710 készüléken Cu K $\alpha$  sugárzást alkalmazva). Az agyagásványok azonosításához és jellemzéséhez minden esetben a következő preparátumokról készült felvétel: kezeletlen, etilén-glikolos, Mg-, K-, Li-telített, Mg-telített majd glicerinezett, Green-Kelly-teszt utáni, 350 és 550°C-on hőkezelt.

Az egyedi szemcsék kémiai összetételét analitikai elektrónmikroszkópiával határoztuk meg Philips CM 20 transzmissziós elektrónmikroszkóppal.

## Eredmények és értékelésük

### Természetes nehézfém-eloszlás

Az 1. ábra egy meszes aleuroliton (*slír*) kialakult talaj (Calcic Luvisol) réz-, kobalt-, nikkel- és cinkeloszlását mutatja a mélység szerint. Mellette ábrázoltuk az agyagfrakcióban található agyagásványok arányát szintén a mélység szerint. A folytonos vonal a teljes talajban, a szaggatott vonal pedig a 2 $\mu$ m alatti frakcióban mutatja az adott nehézfém koncentrációját.



**1. ábra.** Nehézfémelek mélység szerinti eloszlása és a <2 $\mu$ m frakció agyagásványainak aránya cserhádi agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Calcic Luvisol) szelvényben

A vizsgált nehézfémelek koncentrációja a talajszelvény legalján mindig kisebb mint legfelül. A Cu mennyisége kismértékben ugyan, de folyamatosan csökken, míg a Co és Ni határozott, a Zn nagyon gyenge dúsulást mutat 15–35 cm között, amely ebben a sekély szelvényben megfelel a B szintnek. Ez a felhalmozódás egybeesik az agyagtartalom, valamint az Al- és Fe-tartalom enyhe megemelkedésével. Ez nem meglepő, miután a két legfőbb szerves talajalkotó, mely részt vesz a nehézfémelek megkötésében az agyagásványok és az amorf Fe-, Mn- és Al-oxidok,-hidroxidok (ADRIANO, 1986). Ezt támasztja alá az is, hogy az

agyagfrakciókban mért koncentrációértékek legtöbbször nagymértékben meghaladják a teljes talajban mért értékeket.

Az 1. táblázat 14 cserhádi talajminta szekvenciális kioldásainak eredményeit összesíti. Az agyagásványok, amorf fázisok külső ill. belső (duzzadó agyagásványok) felületén, adszorbeált, nem specifikusan kötött nehézfémek mennyisége elhanyagolható. Az ilyen adszorbátumok általában ioncsere révén kötődnek az ásványokhoz. Mivel természetes körülmények között a nehézfémek koncentrációja a talajoldatban jócskán elmarad a leggyakoribb kationokétól ( $H^+$ ,  $(H_3O)^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  stb.), ezért a könnyen elérhető adszorpciós helyekért folyó versengésben is alulmaradnak.

**1. táblázat.** A szekvencionális kioldások eredményei

<i>Frakció</i>	<i>Elem</i>
Maradék	Cr, Zn, Cu, Ni, Co, Pb
Oxidálható	Pb, Cu, Ni
Redukálható	Co, Pb, Zn, Ni
Adszorbeált	elhanyagolható

A redukálható frakcióban a Co, Ni, Pb és Zn jelennek meg kitüntetetten. Ez arra utal, hogy ezek a nehézfémek amorf vagy rosszul kristályosodott Fe- és Mn-oxidok, -hidroxidok szerkezetébe vannak beépülve. Az oxidálható frakcióban túlnyomórészt a szerves anyaghoz kötött, illetve ritkán a szulfidokban található nehézfémek találhatók (Pb, Cu, Ni). A maradék az öröklött, stabil ásványok nyomelem-tartalmát jelenti, leggyakrabban magnetit és rutil kristályrácsába beépült fémionokat.

*Kísérleti nehézfém-eloszlás: adszorpció-deszorpció*

Laboratóriumi adszorpciós kísérletekkel igyekeztünk modellezni egy esetleges nehézfém-szennyezést, hogy megbecsüljük három különböző összetételű talajminta (kettő egy szelvényen belül az A és a B szint, a szemkites egy másik talajszelvény B szintje) szennyezésekkel szembeni terhelhetőségét, pufferkapacitását. A háromelemes adszorpciós kísérletek alapján meghatározott maximális adszorpció értékek a 2. táblázatban olvashatók.

**2. táblázat.** Maximális adszorpciók a háromelemes kísérletek alapján (mmol/kg)

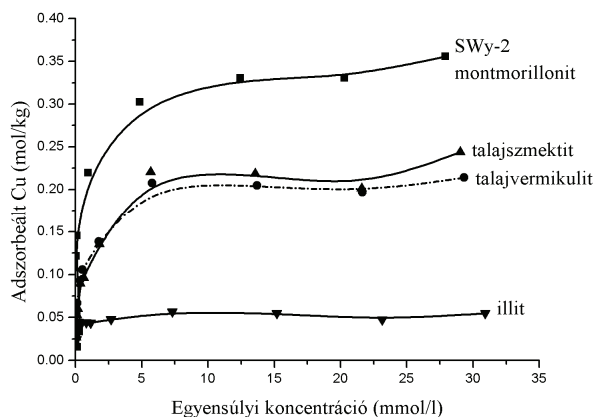
<i>mintá</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
szervesanyag-dús	116	63	104
vermikulitos	82	21	101
szemkites	33	28	81

Miután a kiindulási oldatban a három fém eltérő mennyiségben volt jelen, az adszorbeált hányadok a  $Cu > Pb > Zn$  sorrendet követik mindhárom talajmintá-

ban. A szervesanyag-tartalmú minta (az 1. ábra talajszelvényének A szintje) adszorbeálja a legtöbb fémet, így a rézet is. A vermikulitos mintának nagyobb az affinitása a Cu irányába mint a szmektitésé. Azonban ha elvégezzük az egyelemes adszorpciós kísérleteket is, fény derül rá, hogy a vermikulitos és a szmektités agyagásványos karakterű talajminták  $<2\mu\text{m}$  frakciói majdnem teljesen azonos mennyiségben képesek megkötni a rézet. A 2. ábra adszorpciós izotermái alapján az is látszik, hogy a talajagyagok adszorpciós kapacitása kb. 60%-a a tiszta montmorilloniténak, ugyanakkor jóval több rézet tudnak megkötni mint a kis kationcserélő képességű illit. Ez azért van, mert a talajokban előforduló agyagásványok nagyon gyakran közberétegzettek, azaz inkább illit/szmektit kevert szerkezet, mint tiszta szmektit van jelen.

A deszorpciós kísérletek szerint a vermikulitos minta esetében (az 1. ábra talajszelvényének B szintje) a réznek közel 2/3-a a redukálható frakción adszorbeálódott, de jelentős még a gyenge savoldható frakción történő megkötődés is. Ez arra utal, hogy a rézadszorpció döntően a Fe-, Mn-oxidokon, -hidroxidokon és a vermikulit rétegek közti terének erősebb, lokalizált pozitív töltésű helyein mehetett végbe.

A fenti eredmények tükrében célszerű a különféle nehézfémeloszlás-vizsgálatokat (természetes, adszorpció, mélység szerinti, talajalkotók szerinti) részletes agyagásványtani vizsgálatokkal együttesen végezni.



**2. ábra.** Réz adszorpciós izotermái különböző adszorbensekre felvéve 25°C-on 5,5 kiindulási pH-n

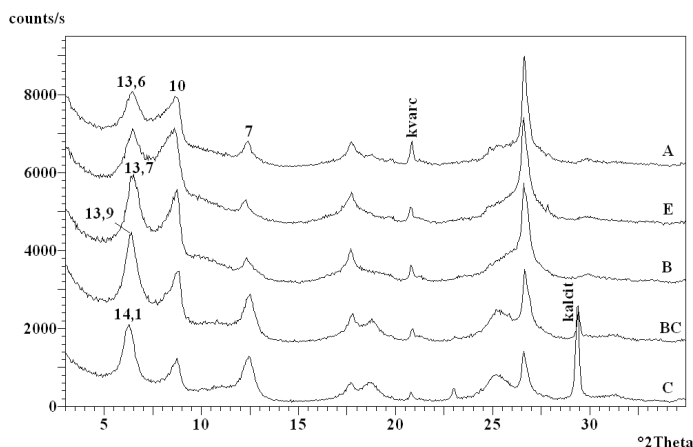
### Agyagásványos karakter hatása

Az agyagásványos karakter meghatározására a legelterjedtebb és legjobban alkalmazható módszer a röntgenpor-diffrakció. Mivel a különböző agyagásványok kristályszerkezete alapvetően hasonló, ezért röntgendiffrakciós elkülöníté-

sük is nehéz egy felvétel alapján. Azonban mára már kialakult egy olyan eljárás, amely alkalmas az agyagásványok azonosítására, sőt bizonyos – a talajok fiziko-kémiai tulajdonságait befolyásoló – jellemzők (pl. töltés) becslésére is. Az azonosítás épp az agyagásványok ismert és rendkívül fontos tulajdonságainak köszönhető: a duzzadásnak és a kationcserélő képességnek.

A 3. ábrán a vizsgált vermikulitos talajszelvény agyagfrakciójának káliumtelített preparátiumairól készült felvételek láthatók. A  $K^+$  a kationcserélő, duzzadó agyagásványokban szerkezet kollapszust okoz. Az eredeti 14-15 Å-ös szerkezeti rétegvastagságok, attól függően, hogy kicsi-e vagy nagy az ásvány rétegtöltése (az izomorf kémiai helyettesítésekből származó negatív töltés), rendre 12,5 ill. 10 Å körülire csökkennek. Ennek köszönhetően becsülhető az adott duzzadó agyagásvány rétegtöltése, továbbá ez alapján különíthető el egymástól a kis rétegtöltésű szmektitok és a nagy rétegtöltésű vermikulitok csoportja. A K-telítés nincs hatással a nem duzzadó agyagásványokra, így a klorit 14 Å körüli reflexiója a helyén marad a C szintben. E csúcs fokozatos eltolódása 13,6 Å-ig a szelvényben felfelé haladva, a klorit vermikulittal való közbe rétegzettségére utal. Ezzel párhuzamosan a 10 Å-ös csúcs növekedése, egyre növekvő vermikulit-tartalomra utal.

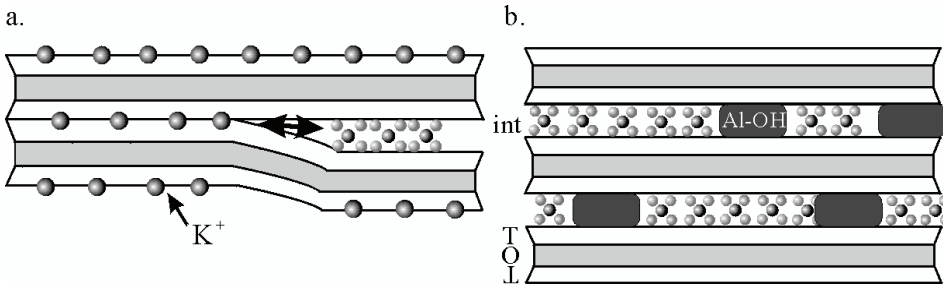
Az agyagásványok még részletesebben jellemezhetők és azonosításuk pontosítható analitikai transzmissziós elektronmikroszkóp (ATEM) alkalmazásával. Az ATEM az egyetlen módszer mely használható a nagyon kis szemcseméretű agyagásványok (pl. szmektitok, vermikulitok) morfológiai és kémiai vizsgálatában. Az ATEM vizsgálatoknak köszönhetően derült fény arra, hogy a klorit klorit/vermikulit kevert szerkezeten keresztül alakul át vermikulittá a szelvényben, továbbá, hogy a vermikulit egy része káliumot tartalmaz és Al-hidroxi közberétegzett (NÉMETH et al., 2007).



**3. ábra.** Slíren képződött cserhátú agyagbemosódásos barna erdőtalaj agyagfrakciójáról készült röntgendiffraktogramok káliumtelítés után



Az ismertetett talajszelvényben – és általában a többi vizsgált cserhíti talajszelvényben – tehát a következő agyagásvány átalakulások mennek végbe: csillám, illit szmektitesedése, klorit → klorit/vermikulit → vermikulit átalakulás, vermikulit (szmektit) Al-hidroxi közberétegzése, valamint vermikulit K-fixációja („illitesedés”) a legfelső szinteken. A 4. ábra ezen átalakulásokat szemlélteti az agyagásvány kristályszerkezet sematikus ábrázolásával.



**4. ábra.** Példák agyagásvány átalakulásokra mállás és pedogenezis során talajokban: csillám (illit) szmektitesedése ill. K-fixáció, illitesedés (a), vermikulit, szmektit hidroxi-közberétegződése (b). T = tetraédes réteg, O = oktaédes réteg, int = rétegekzi tér, Al-OH = Al-hidroxid

Az agyagásványok átalakulása magával vonja a fiziko-kémiai tulajdonságok megváltozását is. A csillám vagy illit szmektitesedése, vermikulitosodása (4a. ábra), vagy a kevésbé stabil klorit vermikulitosodása a kationcserélő-, adszorpciós- és duzzadóképeség számottevő növekedésével jár. Míg fordítva, a vermikulit, szmektit illitesedése a K-fixáció útján (pl. műtrágyázás hatására) az előbbieket csökkenti eredményezi. Különösen a szennyezett területeken mind inkább számolni kell a talajok savanyodásával és annak hatásaival. Savas körülmények között az alumínium mobilizálódik és a szmektit vagy vermikulit rétegekzi terében hidroxid formában kicsapódik (4b. ábra), ezáltal meggátolva a duzzadást és jelentősen lecsökkentve a kationcserélő képességet (KEREN, 1986). A mállás vagy pedogenezis során létrejött kevert szerkezetű agyagásványok (illit/szmektit, klorit/vermikulit) fiziko-kémiai tulajdonságaikat tekintve olyan köztes fázisok, melyek a két végtag között állnak. A klorit/vermikulit szemcsék ATEM elemzése is ezt igazolja: a vermikulit komponens arányának növekedésével lineárisan emelkedik a megkötött réz mennyisége. A nagy Al-tartalmú pedogén vermikulitok azonban némileg kevesebb rézet adszorbeáltak a hidroxiközberétegzés és a K-fixáció, illitesedés miatt. A minta agyagásványai közül a várakozásoknak megfelelően az illit kötötte meg a legkevesebb rézet.

Az agyagásványok minőségén túlmenően az ATEM vizsgálatok alapján úgy tűnik, hogy a vasnak is komoly szerepe van a rézadszorpcióban. Függetlenül attól, hogy milyen ásványt elemeztünk a mért vastartalmak erősen szórtak,



azonban azt tapasztaltuk, hogy a vassal egyenesen növekszik a réztartalom is. Ebből arra lehet következtetni, hogy amorf vas-oxid vonja be a szemcséket, amely részt vesz a réz megkötésében. Ez a megfigyelés összhangban van a szekvenciális kioldásos és deszorpciós eredményekkel.

### **Következtetések**

Talajok nehézfém-eloszlása és nehézfém adszorpciós képessége nem ismerhető meg részletes ásványtani, agyagásványtani vizsgálatok nélkül. Az összes agyagtartalom meghatározása mellett legalább ugyanolyan fontos, hogy meghatározzuk az agyagásványok minőségét, az agyagásványos karaktert. A jelenlevő, átalakuló és újraképződő agyagásványok ugyanis befolyásolják a nehézfémek mélység szerinti-, alkotórészenkénti-, és időbeli eloszlását. A nehézfémek eloszlása jobban megismerhető a szekvenciális kioldásos, adszorpciós és agyagásványtani vizsgálatok együttes alkalmazásával. E komplex vizsgálati módszer egyik kiváló technikája az analitikai transzmissziós elektronmikroszkópia, mely főként az adszorpciós–deszorpciós kísérleteket, valamint az agyagásványok jellemzését egészíti ki, azáltal, hogy megmérhető egyedi ásványszemcsék kémiai összetétele.

A komplex környezet-geokémiai vizsgálatok alapján a cserhádi barna erdőtalajokban a szervesetlen komponensek közül a nehézfémek túlnyomó részben az agyagásványokhoz és az amorf Fe-oxidokhoz kötődnek. Az adszorpciós kapacitást azonban befolyásolják a pedogén eredetű agyagásvány-átalakulási folyamatok, például a vermikulit Al-hidroxi közberétegződése.

### **Köszönetnyilvánítás**

A munkát az F 62760 számú OTKA támogatta. Az analitikai transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok a Spanyol Tudomány és Oktatási Minisztérium által N.T.-nak nyújtott ösztöndíj keretében történtek.

### **Irodalomjegyzék**

- ADRIANO, D. C. (1986): Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.
- BACON, J.R., DAVIDSON, C.M. (2008): Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* **133**. 25-46.
- BOHN H.L., MCNEAL B.L., O'CONNOR G.A. (1979): Soil chemistry. John Wiley and Sons. New York.
- GREEN-PEDERSEN H., JENSEN B.T., PIND N. (1997): Nickel adsorption on MnO<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, montmorillonite, humic acid and calcite: a comparative study. *Environmental Technology* **18**. 807-815.
- KEREN, R. (1986): Reduction of the cation-exchange capacity of montmorillonite by take-up of hydroxy-Al polymers. *Clays and Clay Minerals* **34**. 534-538.

- LI, X., COLES, B.J., RAMSEY, M.H., THORNTON, I. (1995): Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology* **124**. 109-123.
- MORERA M.T., ECHEVERRÍA J.C., MAZKARIÁN C., GARRIDO J.J. (2001): Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution* **113**. 135-144.
- NÉMETH T., JIMÉNEZ-MILLÁN J., SIPOS P., ABAD I. (2007): Effect of soil clay minerals alteration and vermiculite formation on the adsorption of copper in a forest soil B horizon: a TEM-AEM and XRD study. In: *Resumen de Comunicaciones*. (Ed.: JIMÉNEZ-MILLÁN J, ABAD MARTINEZ I.). XXVII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía. *Macla* **7**: 64, 2007
- NÉMETH T., SIPOS P. (2007): Characterization of clay minerals in brown forest soil profiles (Luvisols) of the Cserhát Mountains (North Hungary). *Agrokémia és Talajtan* **55**. 39-48.
- SIPOS P. (2004): Geologic and pedogenic effects on heavy metal distributions in forest soils from the Cserhát Mts and the Karancs area, NE Hungary. *Acta Geologica Hungarica* **47**. 411–429.
- SIPOS P., NÉMETH T., MOHAI I., DÓDONY I. (2005): Effect of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on a natural forest soil profile. *Geoderma*, **124**. 363-374.
- SZALAI Z. (2008): A kémhatás és redox viszonyok térbeli és időbeli dinamikájának hatása a felvehető nyomelem tartalomra vízhatású élőhelyeken. IV. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Debrecen. I. Kötet, 367-371.
- VELDE, B., PECK, T. (2002): Clay mineral changes in the Morrow experimental plots. *Clays and Clay Minerals* **50**. 364-370.