

تأثیر نسبت خاک به محلول بر همدماهای جذب و واجذب روی (Zn) در یک خاک شنی

حبیب رمضان زاده^۱، شاهین اوستان^{۲*}، محمد رضا نیشابوری^۳ و عادل ریحانی تبار^۴

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۳/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۰۷

^۱ دانشجوی سابق کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۲ دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۳ استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۴ استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: oustan@hotmail.com

چکیده

واکنش جذب به عواملی مانند تعداد مکان‌های جذبی در دسترس برای پذیرش ماده جذب شونده، مقدار کل ماده جذب شونده در محلول و احتمال تماس بین مکان‌های جذبی و ماده جذب شونده وابسته است. معمولاً مقدار جذب در واحد جرم جذب کننده با کاهش نسبت خاک به محلول افزایش می‌یابد. با این حال، تأثیر نسبت خاک به محلول بر همدماهای جذب و به ویژه واجذب کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق تأثیر نسبت‌های مختلف خاک به محلول (۱:۲/۵، ۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۲۰، ۱:۵۰) بر همدماهای جذب روی (Zn) در غلظت‌های اولیه ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم Zn در لیتر و در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم (تنظیم شده در pH = ۷/۳) در یک نمونه خاک شنی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، تأثیر این نسبت‌ها بر واجذب Zn در سه غلظت اولیه بررسی گردید. نتایج نشان داد که در غلظت اولیه کم Zn (۱۰ mg/L) و در زمان‌های کوتاه (< ۱۸ h) تفاوت غلظت تعادلی Zn در نسبت‌های مختلف خاک به محلول زیاد بود. این تفاوت با گذشت زمان کمتر شد. در غلظت زیاد Zn (۱۰۰ mg/L) تفاوت غلظت تعادلی Zn برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در زمان‌های کوتاه و بلند تقریباً یکسان بود. با کاهش نسبت خاک به محلول شکل همدماهای جذب از نوع L به نوع H تغییر یافت. برآزش معادله لنگمویر به داده‌های جذبی نشان داد که با کاهش نسبت خاک به محلول ثابت حداکثر جذب (b) این معادله افزایش و ثابت انرژی جذب (K) آن کاهش یافت. همچنین، با کاهش این نسبت پسماند در همدماهای جذب-واجذب افزایش پیدا کرد.

واژه‌های کلیدی: پسماند، جذب-واجذب روی، نسبت خاک به محلول، همدماهای

Effects of Soil-to-Solution Ratio on Sorption-Desorption Isotherms of Zinc in a Sandy Soil

H Ramezanzadeh¹, S Oustan^{*2}, M R Neyshabouri³ and A Reyhanitabar⁴

Received: 10 June 2012 Accepted: 28 December 2013

¹Former M.Sc student, Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz. Iran.

² Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz. Iran.

³Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz. Iran.

⁴Assis. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz. Iran.

* Corresponding Author Email: oustan@hotmail.com

Abstract

Sorption reaction depends on various factors, including number of available sorption sites, total amount of sorptive material in solution and probability of effective contact between sorption sites and sorptive material. The amount of sorption per unit mass of sorbent usually increases with decreasing soil-to-solution ratio. However, there is little information on the effects of soil-to-solution ratio on sorption and particularly desorption isotherms. This research aimed to investigate the effects of different soil-to-solution ratios (1:2.5, 1:5, 1:10, 1:20 and 1:50) on sorption isotherms of zinc at initial concentration range of 10-100 mg Zn/kg soil and 0.01 M Ca(NO₃)₂ background solution (adjusted to pH 7.3) in a sandy soil. Moreover, the effects of these soil-to-solution ratios on desorption of zinc at three initial concentrations were evaluated. The results indicated large differences in equilibrium concentrations of zinc among the soil-to-solution ratios at low initial concentration of zinc (10 mg/L) and short contact times (< 18 h). The difference decreased with increasing contact time. At high initial concentration of zinc (100 mg/L), the equilibrium concentrations of zinc were almost the same for both short and long contact times. With decreasing the soil-to-solution ratio, the type of sorption isotherms changed from L- to H-type. Fitting the Langmuir equation to the sorption data revealed a direct relation of maximum sorption constant (b) as well as an adverse relation of sorption energy constant (K) to the soil-to-solution ratios. Furthermore, hysteresis values of the sorption-desorption isotherms were increased with decreasing soil-to-solution ratios.

Keywords: Hysteresis, Isotherm, Soil-to-solution ratio, Zinc sorption-desorption

مقدمه

جذب و واجذب واکنش‌های کلیدی در کنترل نقل و انتقال آلاینده‌ها به ویژه فلزهای سنگین در خاک می‌باشند. ساده‌ترین و کاربردی‌ترین روش برآورد تمایل جذب و واجذب بر پایه ضریب توزیع (K_d)، استوار است. K_d نسبت مقدار ماده جذب شده به غلظت ماده جذب شونده در محلول بوده و بیانگر توزیع آلاینده در بین دو فاز جامد و مایع است. با این حال، از آنجا که همدمای جذب تابع شرایط آزمایشی هستند و این امر منجر به تفاوت در مقادیر اندازه‌گیری شده برای K_d می‌گردد، لذا استفاده کاربردی از K_d محدود می‌شود. بررسی‌های متعدد نشان داده است که این تفاوت به دلیل اختلاف در شرایط اجرای آزمایش‌های همدم مانند نسبت خاک به محلول، دامنه غلظت اولیه ماده جذب شونده، توزیع اندازه ذرات خاک، دما و همچنین روش جداسازی فاز جامد و محلول از یکدیگر به وجود می‌آید (سرنه و رلیا ۱۹۸۲).

از مهمترین عوامل موثر بر مقدار عددی K_d نسبت خاک به محلول و غلظت اولیه ماده جذب شونده می‌باشد. فرض‌های حاکم بر معادله‌های جذب حاکی از آن است که همدمهای جذب مستقل از نسبت خاک به محلول می‌باشند. با این حال، در عمل مشاهده‌هایی برخلاف آن گزارش شده است. زیرا واکنش جذب به عوامل اساسی مانند تعداد مکان‌های جذبی در دسترس برای پذیرش ماده جذب شونده، مقدار کل ماده جذب شونده در محلول و احتمال تماس بین مکان‌های جذبی و ماده جذب شونده وابسته است (کاتلت و همکاران ۲۰۰۲). به عبارت دیگر جذب مستقیماً به تعداد مول مکان‌های جذبی خاک در واحد حجم محلول و نه جرم خاک در واحد حجم محلول بستگی دارد (فیلیپی و همکاران ۲۰۰۷). چنانچه K_d وابسته به نسبت خاک به محلول باشد، استفاده از مقادیر K_d به دست آمده در مطالعات پیمانه‌ای^۱ برای شرایط واقعی خاک امکان پذیر نخواهد بود (بی نام ۱۹۹۹). جذب در واحد جرم با کاهش نسبت خاک به محلول افزایش می‌یابد. این حالت

" اثر غلظت ذرات " نامیده می‌شود و برای آن دلایل متعددی مانند حضور کلویدها، برهمکنش ذره - ذره، اثرات سینتیکی، فقدان محلول زمینه کافی برای حذف یون‌های واجذب شده و ماهیت ناهمگن خاک ذکر شده است (فیلیپی و همکاران ۲۰۰۷).

هارتر و نایدو (۲۰۰۱) دریافتند وقتی مقدار معینی کادمیوم به یک خاک الفی سول با ظرفیت جذب بالا اضافه می‌شود، بیشترین مقدار جذب کادمیوم در واحد جرم در نسبت خاک به محلول ۱ به ۴۰ اتفاق افتاد. ولی وقتی همین مقدار کادمیوم به یک خاک اکسی سول اضافه شد، بیشترین مقدار جذب در نسبت ۱ به ۵ مشاهده شد. برای واجذب نیز همین تأثیر مشاهده شد. همچنین این محققان در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که با کاهش نسبت خاک به محلول، واجذب آرسنیک افزایش یافت. چنین تأثیر نسبت خاک به محلول در واجذب کروم از خاک‌های آلوده نیز گزارش شده است (تان و تئو ۱۹۸۷). این محققان نشان دادند که در غلظت اولیه یکسان، غلظت تعادلی با افزایش نسبت خاک به محلول کاهش می‌یابد. هوپ و سایرین (۱۹۷۶) در تحقیقات خود نشان دادند که در نسبت‌های بزرگ خاک به محلول، تعادل خیلی سریعتر از حالتی که نسبت خاک به محلول کوچک است، حاصل می‌شود. گریفین و آیو (۱۹۷۷) نیز گزارش کردند که جذب سرب توسط مونت موریلونایت اشباع شده با کلسیم، با کوچک شدن نسبت خاک به محلول افزایش می‌یابد و کوچک شدن نسبت خاک به محلول مانند رقیق شدن سوسپانسیون عمل می‌کند. تحقیقی که توسط بارو و شاو (۱۹۷۹) انجام شد نیز بیانگر افزایش جذب فسفات با کاهش نسبت خاک به محلول بود. فیلیپی و همکاران (۲۰۰۷) دریافتند که جذب اورانیوم در حضور کربنات با افزایش نسبت خاک به محلول افزایش می‌یابد. فتوت و همکاران (۱۹۹۷) نیز نشان دادند که نسبت خاک به محلول شیمی فاز محلول مس و روی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. گلدبرگ و فورستر (۱۹۹۸) نشان دادند که جذب مولیبدن در نسبت‌های بزرگ خاک به محلول بر خلاف نسبت‌های کوچک به حداکثر رسید. دی‌تورو و همکاران (۱۹۸۶) اثر نسبت خاک به محلول بر جذب را تحت عنوان "اثر غلظت

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری، آماده‌سازی و اندازه‌گیری برخی ویژگی‌های خاک

خاک مورد استفاده در این تحقیق از ایستگاه تحقیقاتی خلعت پوشان وابسته به دانشگاه تبریز و از عمق ۰-۱۵ سانتی‌متری نمونه‌برداری شد. نمونه خاک پس از انتقال به آزمایشگاه، هوا خشک گردیده و از غربال ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک شامل بافت (گی و اور ۲۰۰۲)، pH و قابلیت هدایت الکتریکی (ریچاردز ۱۹۵۴)، کربن آلی (نلسون و سامرز ۱۹۸۲)، کربنات کلسیم معادل (جکسون ۱۹۵۸)، ظرفیت تبادل کاتیونی (ریچاردز ۱۹۵۴) و Zn قابل استخراج با DTPA (لیندزی و نورول ۱۹۷۸) و Zn کل (اسپوزیتو و همکاران ۱۹۸۲) اندازه‌گیری شدند.

تعیین زمان برقراری حالت تعادل جذب Zn

به منظور تعیین زمان برقراری تعادل جذب برای بیشترین و کمترین غلظت Zn، مقادیر مشخصی خاک (۱۲، ۶، ۳، ۱/۵ و ۰/۶ گرم) به داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس ۳۰ میلی-لیتر محلول زمینه ۰/۰۱ مولار $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ که حاوی غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم Zn در لیتر از منبع $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بود اضافه گردید. در این آزمایش و آزمایش‌های بعدی برای ممانعت از رشد میکروبی ۰/۱ گرم تیمول به لوله‌ها اضافه شد. همچنین برای تنظیم pH از غلظت ۰/۰۵ مولار تری اتانول آمین (TEA) که با اسید نیتریک ۱ مولار در $\pm 0.1/3$ تنظیم شده بود استفاده گردید (کاجاستیا و همکاران ۱۹۹۶). آزمایش‌های مقدماتی نشان داد که غلظت TEA مورد استفاده pH سوسپانسیون‌ها را در کلیه نسبت‌های خاک به محلول بافر کرده و تاثیری بر مقدار جذب روی ندارد. نسبت خاک به محلول در لوله‌های مزبور به ترتیب ۱:۲/۵، ۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۲۰، ۱:۵۰ بود. لوله‌ها برای مدت زمان‌های ۰/۵، ۲، ۱۸، ۷۲، ۱۶۸ و ۳۳۶ ساعت به تناوب تکان داده شدند. زمان تکان دادن ۱۰ درصد کل زمان تماس محلول با خاک بود که به طور متناسب در کل زمان تماس تقسیم گردید. پس از پایان مدت زمان-

نرات" مورد بررسی قرار داده‌اند. هندریکسون و کوری (۱۹۸۱) نشان دادند که گزینش‌پذیری یک فلز سنگین با کاهش غلظت آن فلز در مقایسه با سایر کاتیون‌های رقابت کننده به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. گارسیا - میراگایا و همکاران (۱۹۸۶) دریافتند که فلزهای سنگین در غلظت‌های کم جذب مکان‌های اختصاصی می‌شوند. الرشیدی و اکانر (۱۹۸۲) ملاحظه کردند که جذب روی در غلظت‌های پایین از معادله فروندلیچ پیروی می‌کرد ولی با افزایش غلظت انحراف از این معادله اتفاق می‌افتاد که به وجود بیش از یک مکان جذبی یا مکانیسم جذبی نسبت داده شده است. سینگ و همکاران (۲۰۰۶) نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه، درصد روی واجذب شده افزایش یافت. همچنین، تیواری و همکاران (۲۰۰۷) نشان دادند که افزایش خطی در غلظت اولیه منجر به افزایش غیر خطی در مقدار جذب روی شد. در غلظت‌های پائین، نسبت مقدار ماده جذب شونده در دسترس به تعداد مکان‌های جذبی کم است و از این رو مقدار زیادی جذب انجام می‌شود. با افزایش غلظت اولیه، تعداد مکان‌های جذبی در مقایسه با مقدار ماده جذب شونده در دسترس کمتر شده و بنابراین درصد جذب از غلظت‌های پائین به غلظت‌های بالا کاهش می‌یابد.

با توجه به اینکه اغلب تاثیر شرایط آزمایشی (نظیر تاثیر نسبت فاز جامد به محلول، حصول یا عدم حصول اطمینان از تعادل در جذب و کنترل یا عدم کنترل pH) بر نتایج حاصل از همدماهای جذب دور از نظر مانده و کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است لذا، هدف از تحقیق حاضر بررسی تاثیر نسبت خاک به محلول (در یک بازه گسترده) بر شکل و ثابت‌های معادله‌های همدمای جذب و واجذب روی (به عنوان فلز کم مصرفی که کمبود آن در بسیاری از خاک‌ها مناطق خشک و نیمه خشک مشاهده می‌شود) در یک خاک درشت بافت بود. علت انتخاب این خاک کاهش تاثیر افزایش نسبت خاک به محلول بر افزایش ویسکوزیته سوسپانسیون بود.

۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم اضافه گردید. لوله‌ها برای مدت زمان‌های ۰/۵، ۰/۲، ۱۸، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت به تناوب تکان داده شدند. بعد از مدت زمان‌های مقرر سوسپانسیون‌ها سانتریفیوژ شده و غلظت Zn در محلول زلال رویی اندازه‌گیری شد. با ترسیم غلظت Zn در مقابل زمان، مدت زمان لازم برای به تعادل رسیدن واجذب Zn در نسبت‌های مختلف خاک به محلول به دست آمد.

همدمای واجذب Zn

مقادیر مشخصی خاک (۱۲، ۶، ۳، ۱/۵ و ۰/۶ گرم) به داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و سپس به تمام لوله‌ها ۳۰ میلی‌لیتر محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم (به منظور ایجاد نسبت‌های خاک به محلول (۱:۲/۵، ۱:۵، ۱:۱۰، ۱:۲۰، ۱:۵۰) حاوی غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم Zn بر لیتر اضافه گردید. لوله‌ها برای مدت زمان لازم تا حصول حالت تعادل به طور متناوب تکان داده شده و سانتریفیوژ شدند. سپس غلظت Zn در محلول زلال رویی اندازه‌گیری گردید. مقدار Zn جذب شده در هر غلظت تعادلی از رابطه زیر به دست آمد (اسپارکس ۱۹۹۴):

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m}$$

که در آن q_e مقدار Zn جذب شده (mg/g)، C_i غلظت اولیه Zn (mg/L)، غلظت تعادلی Zn (mg/L)، V حجم محلول (L) و m جرم خاک خشک (g) است.

تعیین زمان برقراری حالت تعادل واجذب Zn

مقادیر ۱۲، ۶، ۳، ۱/۵ و ۰/۶ گرم خاک به درون لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و سپس ۳۰ میلی‌لیتر محلول زمینه نیترات کلسیم حاوی ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم Zn بر لیتر اضافه شده و اجازه داده شد تا عمل جذب تا حصول حالت تعادل انجام گیرد. پس از پایان این مدت ۲۵ میلی‌لیتر از محلول رویی لوله‌های سانتریفیوژ جهت اندازه‌گیری غلظت Zn برداشته شد و

برازش همدماهای جذب و واجذب به داده‌ها به روش رگرسیون غیرخطی و با استفاده از نرم افزار StatGraphics Plus 2.1 انجام گرفت.

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد بررسی در جدول ۱ ارائه شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود خاک مورد بررسی دارای بافت شنی و با قلیابیت متوسط (بی نام ۱۹۹۳) است. به علاوه، این خاک غیر شور بوده و حاوی مقادیر کمی مواد آلی و کربنات کلسیم معادل می‌باشد. نظر به اینکه خاک‌های با Zn کل بیشتر از ۷۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک (بسته به بافت خاک) آلوده به Zn تلقی می‌شوند، لذا خاک مورد بررسی غیر آلوده می‌باشد (آلووی و همکاران ۱۹۹۰).

جدول ۱ - برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد بررسی.

EC _e	pH _{1:1}	Zn قابل استخراج		CEC	کربن آلی	کربنات کلسیم معادل	رس	سیلت	شن
		با DTPA	کل Zn						
(μS/cm)		(mg/kg)	(mg/kg)	(cmol _e /kg)			(%)		
۱۰۱۳	۸/۲	۰/۹۲	۲۰/۹	۷	۰/۰۷۸	۲/۹	۵	۶	۸۹

خاک رسوب Zn از Zn-LDH به هیدروزیکیته تغییر می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که کاهش غلظت Zn محلول با افزایش نسبت خاک به محلول یعنی افزایش فراوانی مکان‌های جذبی در واحد حجم محلول افزایش می‌یابد (هوپ و سایرین ۱۹۷۶، کاتلت و همکاران ۲۰۰۲ و هارتر و نایدو ۲۰۰۱). در غلظت ۱۰ میلی‌گرم Zn بر لیتر و در زمان‌های کوتاه (< ۱۸ h) تفاوت غلظت Zn محلول در نسبت‌های مختلف خاک به محلول زیاد است. با گذشت زمان این تفاوت کمتر می‌شود. درحالی‌که در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم Zn بر لیتر، تفاوت غلظت Zn محلول برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در زمان‌های کوتاه و بلند تقریباً یکسان است. این امر می‌تواند حاکی از تفاوت مکانیسم جذب در دو غلظت کم و زیاد باشد. شومن (۱۹۷۵) مشاهده کرد که در pH = ۸ کلیه خاک‌های مورد بررسی مقدار مشابهی از Zn را جذب کردند. وی این امر را به رسوب هیدروکسید Zn در این خاک‌ها نسبت داد. لذا با توجه به نتایج به نظر می‌رسد که مکانیسم غالب جذب Zn در غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم Zn بر لیتر به ترتیب جذب سطحی و رسوب باشد. گرچه، تفکیک این دو از هم عملاً غیر ممکن است. شکل ۱ نشان می‌دهد که جذب Zn در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر احتمالاً در زمان‌های بین ۱۸ و ۷۲ ساعت و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر احتمالاً در زمان‌های بین ۲ و ۱۸ ساعت به تعادل می‌رسد ولی در ادامه واکنش‌های دیگری از قبیل ایجاد سطوح جدید جذب با توجه به درشت بافت بودن خاک اتفاق می‌افتد که جذب را افزایش می‌دهند.

با توجه به نتایج، در خاک مورد مطالعه فقط در غلظت ۱۰ میلی‌گرم Zn بر لیتر و نسبت خاک به

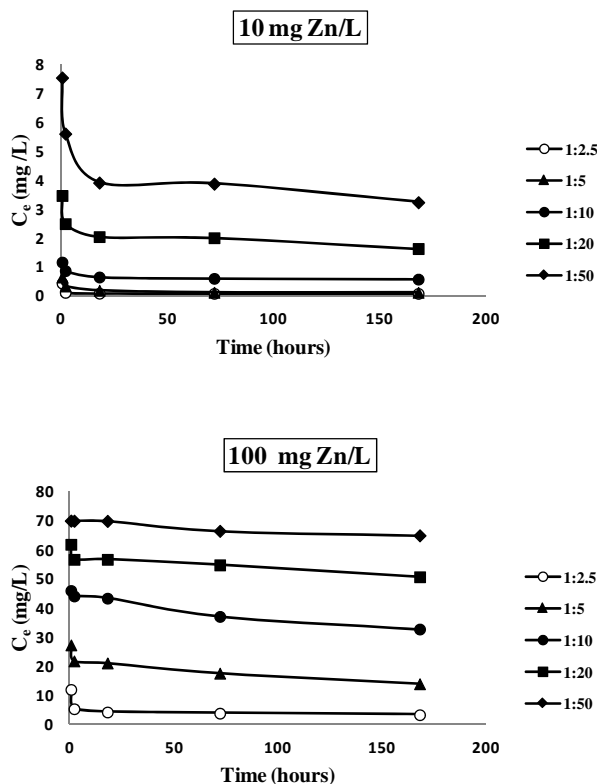
زمان برقراری حالت تعادل جذب Zn

تغییرات غلظت Zn محلول با زمان، که مبین جذب است، در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ نشان می‌دهد که جذب Zn در زمان‌های اولیه سریع بوده و در ادامه سرعت جذب به شدت کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج زمان تعادل جذب Zn در خاک مورد بررسی ۲۴ ساعت تعیین گردید.

در کلیه نسبت‌های خاک به محلول، با افزایش غلظت اولیه، کسری از غلظت Zn که جذب ذرات خاک می‌شود کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، ضریب گزینش پذیری Zn با افزایش غلظت کاهش می‌یابد که توسط هندریکسون و کوری (۱۹۸۱) نیز نشان داده شده است. در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، بخش اعظم جذب در زمان‌های کوتاه (< ۵ h) که اندازه‌گیری در آنها انجام نشده است، اتفاق افتاد. در حالی که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بخش قابل ملاحظه‌ای از جذب در فاصله زمانی ۰/۵ ساعت تا ۱۸ ساعت اتفاق افتاد. احتمالاً با افزایش غلظت Zn اضافه شده به خاک واکنش‌های رسوب هیدروکسید روی $(Zn(OH)_2)$ ، اسمیتسونیت $(ZnCO_3)$ و هیدروزیکیته $(Zn_5(OH)_6(CO_3)_2)$ گزارش شده است (سعید و فوکس ۱۹۷۷). همچنین قرارگیری Zn به جای Ca در ساختار کلسیت نیز مشاهده شده است (ریدر و همکاران ۱۹۹۹). با این حال، در سال‌های اخیر تشکیل رسوبات فوق‌الذکر در خاک مورد تردید قرار گرفته و در عوض تشکیل هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای (Zn-LDH) بیشتر مطرح شده است (مانسنو و همکاران ۲۰۰۰). جاکوات و همکاران (۲۰۰۸) گزارش کردند که با افزایش غلظت Zn اضافه شده به

شده است (لوین ۲۰۰۱). همدماهای نوع I بیشتر با معادله‌های فروندلیچ و لنگمویر (نوع L) توصیف می‌شوند. درحالی‌که همدماهای نوع II با معادله بونوئر-امت-تلا (BET) توصیف می‌گردند. از معادله اخیر علاوه بر توصیف همدماهای جذب فیزیکی در توصیف همدماهای جذب شیمیایی به ویژه مواردی که رسوب وجود دارد نیز استفاده شده است. برای مثال، رسوب فسفات در سطح کلسیت با این معادله توصیف شده است (گریفین و جورینک ۱۹۷۳). با این حال، استفاده از معادله BET به دلیل دشوار بودن دستیابی به غلظتی که در آن رسوب آغاز می‌شود آسان نیست. همان طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود با کاهش نسبت خاک به محلول و در یک غلظت اولیه ثابت، داده جذب ابتدایی همدمای (برخلاف همدماهای نوع L) از مبدأ فاصله گرفته و مقادیر جذب بزرگتری را نشان می‌دهد. طبق گزارش‌های گایلز و همکاران (۱۹۷۴) همدماهای جذب Zn با کاهش نسبت خاک به محلول از همدماهای جذب نوع L به همدماهای جذب نوع H تغییر می‌یابند. تغییر نوع همدمای جذب تترا سایکلین از نوع S به نوع L با کاهش نسبت خاک به محلول توسط بائو و همکاران (۲۰۱۰) گزارش شده است. در همدماهای نوع H، تک لایه جذبی تکمیل شده است و سطح موثری که توسط جذب شونده اشغال شده است با ارتفاع پلاتو در همدمای مشخص می‌شود. در همدمای جذب Zn خاک مورد مطالعه ارتفاع پلاتو حدود ۷۰۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم است. به علاوه، طول پلاتو بیانگر نحوه آرایش جذب شونده در سطح است. پلاتو کوتاه نشان می‌دهد که سطح جذب کننده به آسانی جذب شونده بیشتری را جذب می‌کند. درحالی‌که، پلاتو بلند بیانگر آن است که سطح جذب کننده جذب شونده را دفع می‌کند. بنابراین، به نظر می‌رسد که با کاهش نسبت خاک به محلول (به ویژه در همدماهای ۱:۲۰ و ۱:۵۰) احتمال رسوب Zn افزایش یافته است. لذا به نظر می‌رسد که با کاهش تعداد مول مکان‌های جذبی در واحد حجم محلول، احتمال رسوب در سطح افزایش می‌یابد. با این حال، نتایج مغایری توسط مزیری (۲۰۱۲) گزارش شده است.

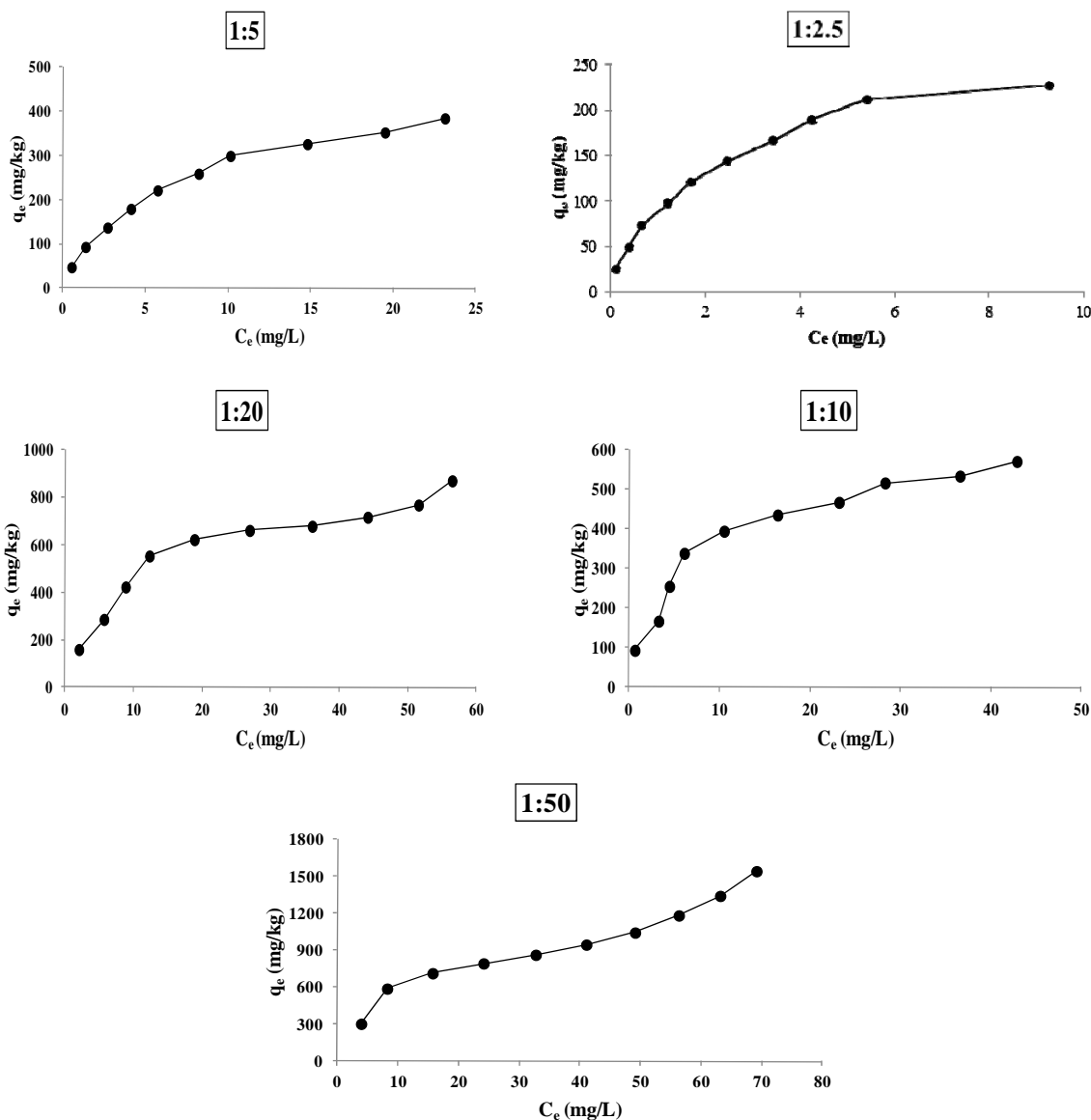
محلول ۱:۵۰ تعداد کافی داده برای بررسی سینتیک جذب به روش پیمانه‌ای مورد استفاده در این تحقیق وجود خواهد داشت. به نظر می‌رسد که در غلظت‌های بیشتر Zn و نسبت‌های خاک به محلول بزرگتر سرعت جذب به قدری زیاد است که امکان تعیین آن وجود ندارد.



شکل ۱- تغییرات زمانی جذب Zn در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و نسبت‌های مختلف خاک به محلول.

همدماهای جذب Zn

همدماهای جذب Zn برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول در شکل ۲ نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود، ظاهراً با کاهش نسبت خاک به محلول همدمای نوع I به نوع II تغییر می‌کنند. در همدمای نوع I تک لایه جذبی وجود دارد. به عبارت دیگر، یک حداکثر جذب وجود دارد و با افزایش غلظت جذب شونده جذب اضافی انجام نمی‌شود. در همدمای نوع II چند لایه جذبی وجود دارد. همدمای نوع I به جذب شیمیایی و همدمای نوع II به جذب فیزیکی نسبت داده



شکل ۲- تغییرات مقدار جذب Zn در مقابل غلظت تعادلی برای نسبت‌های مختلف خاک به محلول.

کوچک خاک به محلول واقعی‌تر هستند (نهلز ۲۰۰۶). درحالی‌که، در مطالعات حرکت محلول حاوی فلزهای سنگین از میان خاک نسبت‌های بزرگ خاک به محلول مناسب‌تر خواهند بود (رینولدز ۱۹۸۲). در تحقیق حاضر تاثیر کاهش نسبت خاک به محلول نه فقط بر بالاتر قرار گرفتن همدماهای جذب و افزایش مقدار جذب Zn بود، بلکه شکل همدمای که حاکی از تغییر الگوی جذب بود نیز تغییر کرد. این نتایج نشان می‌دهد که برای همدماهای غیر خطی، برخلاف همدماهای خطی (بی نام ۲۰۰۸)،

محققان مختلف دلایل متفاوتی را برای انتخاب یک نسبت خاک به محلول معین ذکر کرده‌اند. استفاده از نسبت‌های خاک به محلول کوچک برای جذب شونده‌هایی که تمایل به جذب بالایی دارند (بی نام ۲۰۰۰)، توجه به دقت اندازه‌گیری‌های غلظت (ریچاردز ۲۰۰۴)، توجه به عدم تغییر pH و قدرت یونی (روی و همکاران ۱۹۹۲) از جمله این دلایل هستند. نسبت خاک به محلول مورد استفاده در آزمایش‌های همدمای جذب بستگی به هدف از این آزمایش‌ها دارد. برای مثال، در مطالعات حذف فلزهای سنگین از رواناب سطحی نسبت‌های

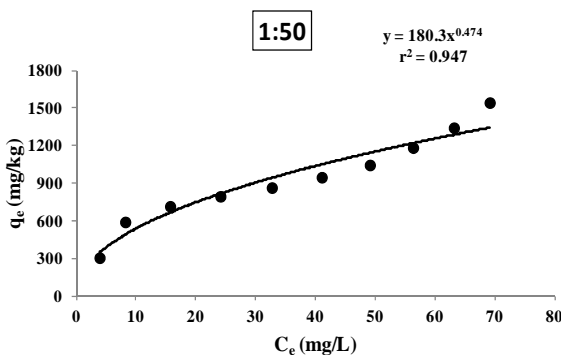
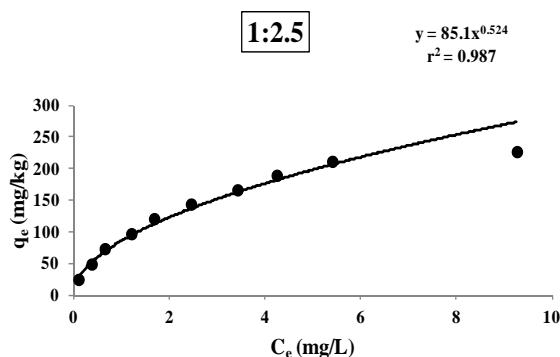
خوبی را نشان می‌دهد. شکل ۴ نشان می‌دهد که مقادیر ثابت b این معادله با کاهش نسبت خاک به محلول از $۱:۲/۵$ به $۱:۱۰$ به صورت خطی افزایش یافته و در نسبت‌های $۱:۲۰$ و $۱:۵۰$ به شدت افزایش می‌یابد. همچنین شکل ۵ نیز نشان می‌دهد که ثابت K معادله لنگمویر با کاهش نسبت خاک به محلول از $۱:۲/۵$ به $۱:۵$ کاهش یافته، در نسبت $۱:۱۰$ تقریباً ثابت مانده و در نسبت‌های $۱:۲۰$ و $۱:۵۰$ مجدداً کاهش می‌یابد. افزایش شدید ثابت b و کاهش شدید ثابت K در نسبت‌های خاک به محلول $۱:۲۰$ و $۱:۵۰$ ممکن است با رسوب Zn در سطح ذرات خاک باشند که نیاز به تحقیقات بیشتری دارد. معادله تمکین $(q = K_1 + K_2 \ln C_e)$ بر مبنای ضریب تبیین برازش بهتری را در مقایسه با معادله لنگمویر نشان داد ولی خطای معیار آن خیلی بزرگتر بود.

نمی‌توان بین درصد جذب در نسبت‌های مختلف خاک به محلول رابطه‌ای ساده برقرار کرد.

ضرایب تبیین (r^2) و خطای معیار (SE) برازش معادله‌های همدمای جذب مختلف (فروندلیچ، لنگمویر و تمکین) به داده‌های جذبی در جدول ۲ ارائه شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود معادله فروندلیچ ($q = K_f C_e^\beta$) بر اساس ضریب تبیین بیشتر برازش خوبی را نشان می‌دهد. برازش این معادله به داده‌های جذبی در نسبت‌های خاک به محلول $۱:۲/۵$ و $۱:۵۰$ در شکل ۳ نشان داده شده است. ثابت‌های K_f و β این معادله در جدول ۳ آورده شده است. مقادیر ثابت K_f با کاهش نسبت خاک به محلول افزایش یافته ولی تغییرات ثابت β روند خاصی را نشان نمی‌دهد. معادله لنگمویر ($q = K_C b / (1 + K_C b)$) نیز بر اساس خطای معیار کمتر برازش

جدول ۲- ضرایب تبیین (r^2) و خطای معیار (SE) معادله‌های فروندلیچ، لنگمویر و تمکین برای همدماهای جذب Zn در نسبت‌های مختلف خاک به محلول.

تمکین		لنگمویر		فروندلیچ		نسبت خاک به محلول
SE	r^2	SE	r^2	SE	r^2	
۱۱۸/۵	-۰/۹۴۸	۱۲/۶	۰/۸۹۵	۱۷/۵	-۰/۹۸۷	۱:۲/۵
۸۱/۵۰	-۰/۹۷۱	۱۲/۸	۰/۹۶۲	۲۵/۶	-۰/۹۸۲	۱:۵
۱۱۷/۲	-۰/۹۵۸	۳۵/۶	۰/۸۶۶	۴۴/۹	-۰/۹۵۱	۱:۱۰
۴۴/۴	-۰/۹۶۵	۴۳/۶	۰/۹۵۴	۷۲/۹	-۰/۹۳۹	۱:۲۰
۳۰۲/۷	-۰/۸۷۱	۱۴۷/۵	۰/۸۳۵	۱۰۳/۰	-۰/۹۴۷	۱:۵۰



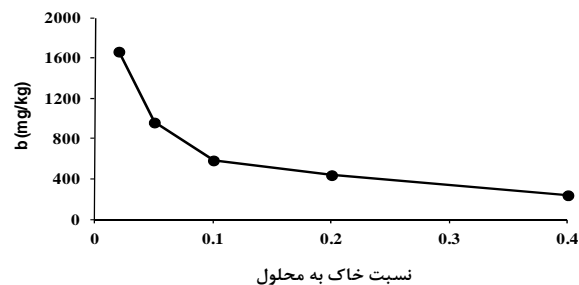
شکل ۳- برازش معادله فروندلیچ به داده‌های جذبی در نسبت‌های خاک به محلول $۱:۲/۵$ و $۱:۵۰$.

جدول ۳- ثابت‌های معادله فروندلیچ برای همدماهای جذب Zn در نسبت‌های مختلف خاک به محلول.

نسبت خاک به محلول	ثابت‌های معادله	مقدار	SE
۱:۲/۵	β	۰/۵۲۴	۰/۰۲۱۵
	$K_f (mg^{(1-\beta)} L^\beta / kg)$	۸۵/۱	۲/۴۹۳
۱:۵	β	۰/۵۴۹	۰/۰۲۵۹
	K_f	۷۶/۶	۴/۰۶۲
۱:۱۰	β	۰/۴۳۴	۰/۰۳۴۷
	K_f	۱۲۲/۹	۱۱/۱۷
۱:۲۰	β	۰/۴۶۹	۰/۰۴۲۶
	K_f	۱۳۵/۲	۱۷/۵۸
۱:۵۰	β	۰/۴۷۴	۰/۰۳۹۷
	K_f	۱۸۰/۳	۲۴/۴۲



شکل ۵- رابطه ثابت K معادله لنگمویر و نسبت خاک به محلول.



شکل ۴- رابطه ثابت b معادله لنگمویر و نسبت خاک به محلول.

به محلول بعد از واجذب، واکنش جذب انجام شده است. در نسبت خاک به محلول ۱:۲/۵ واجذب روی پس از شروع آزمایش آغاز شده و ۲ ساعت بعد جذب جایگزین آن شده است. در فاصله زمانی ۰/۵ تا ۲ ساعت، میزان واجذب در نسبت خاک به محلول ۱:۵ بیشتر از نسبت ۱:۲/۵ بوده و جذب متعاقب واکنش واجذب نیز با شدت بیشتری انجام شد. در نسبت ۱:۱۰ شدت واجذب و به همین ترتیب شدت جذب متعاقب آن بیشتر از نسبت ۱:۵ بود. همان طور که قبلاً ملاحظه شد با کاهش نسبت خاک به محلول، مقدار جذب در واحد جرم خاک افزایش می‌یابد. اکنون با توجه به شکل ۶ نیز

زمان برقراری حالت تعادل واجذب Zn تغییرات زمانی غلظت Zn واجذب شده برای غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نسبت‌های مختلف خاک به محلول در شکل ۶ نشان داده شده است (اندازه گیری این تغییرات برای غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در حد تعیین مقدار^۱ دستگاه جذب اتمی نبود). زمان شروع واجذب بعد از برقراری حالت تعادل نسبی برای جذب بود که ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. همان‌طورکه در شکل ۶ مشاهده می‌شود در برخی نسبت‌های خاک

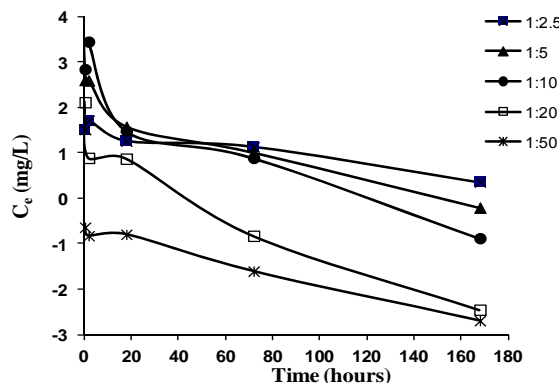
1- Limit of quantitation(LOQ)

محلول به طور نسبی مقدار خاک کم و مقدار Zn موجود در محلول زیاد است، لذا مقدار "Zn واجذب شده" در مقایسه با مقدار "Zn دوباره جذب شده" کمتر خواهد بود. گرچه در واجذب‌های متوالی رقیق شدن محلول انجام می‌شود ولی از طرفی مقدار واجذب نیز به شدت کاهش می‌یابد.

همدماهای جذب- واجذب Zn

شکل ۷ همدماهای جذب- واجذب Zn را در نسبت‌های مختلف خاک به محلول نشان می‌دهد. جدول ۴ نیز ثابت‌های برازش معادله فروندلیچ به همدماهای واجذب Zn در سه غلظت اولیه در نسبت‌های مختلف خاک به محلول را نشان می‌دهد. به طوری که مشاهده می‌شود در هر سه غلظت اولیه بین همدماهای جذب و واجذب پسماند قابل‌ملاحظه اتفاق افتاده است. این یافته با نتایج سینگ و همکاران (۲۰۰۶) مغایرت دارد. عدم وجود پسماند قابل‌ملاحظه بین همدماهای جذب و واجذب Zn در تحقیقات یاد شده به خاطر اسیدی بودن خاک‌های مورد مطالعه این محققان است. همان طور که ملاحظه می‌شود حتی مقادیر کم رس (۵ درصد) و کربنات کلسیم معادل (۲/۹ درصد) پسماند قابل‌ملاحظه‌ای را بین همدماهای جذب و واجذب Zn باعث می‌شوند. لذا برخلاف گزارش این محققان در خاک‌های آهکی جذب Zn برگشت پذیر نبوده و نمی‌توان پارامترهای همدماهای واجذب را از پارامترهای همدماهای جذب برآورد کرد، شکل ۷ نشان می‌دهد که فاصله همدماهای جذب و واجذب با کاهش نسبت خاک به محلول افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، با کاهش نسبت خاک به محلول میزان پسماند افزایش می‌یابد. برای بیان کمی میزان پسماند از شاخص پسماند (HI) که عبارت است از نسبت ضریب K_f همدمای واجذب به ضریب K_f همدمای جذب استفاده شد (باریوسو و همکاران ۱۹۹۴). مقادیر HI برای همدماهای جذب- واجذب در جدول ۵ ارائه شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود با کاهش نسبت خاک به محلول پسماند افزایش می‌یابد. به عبارت-

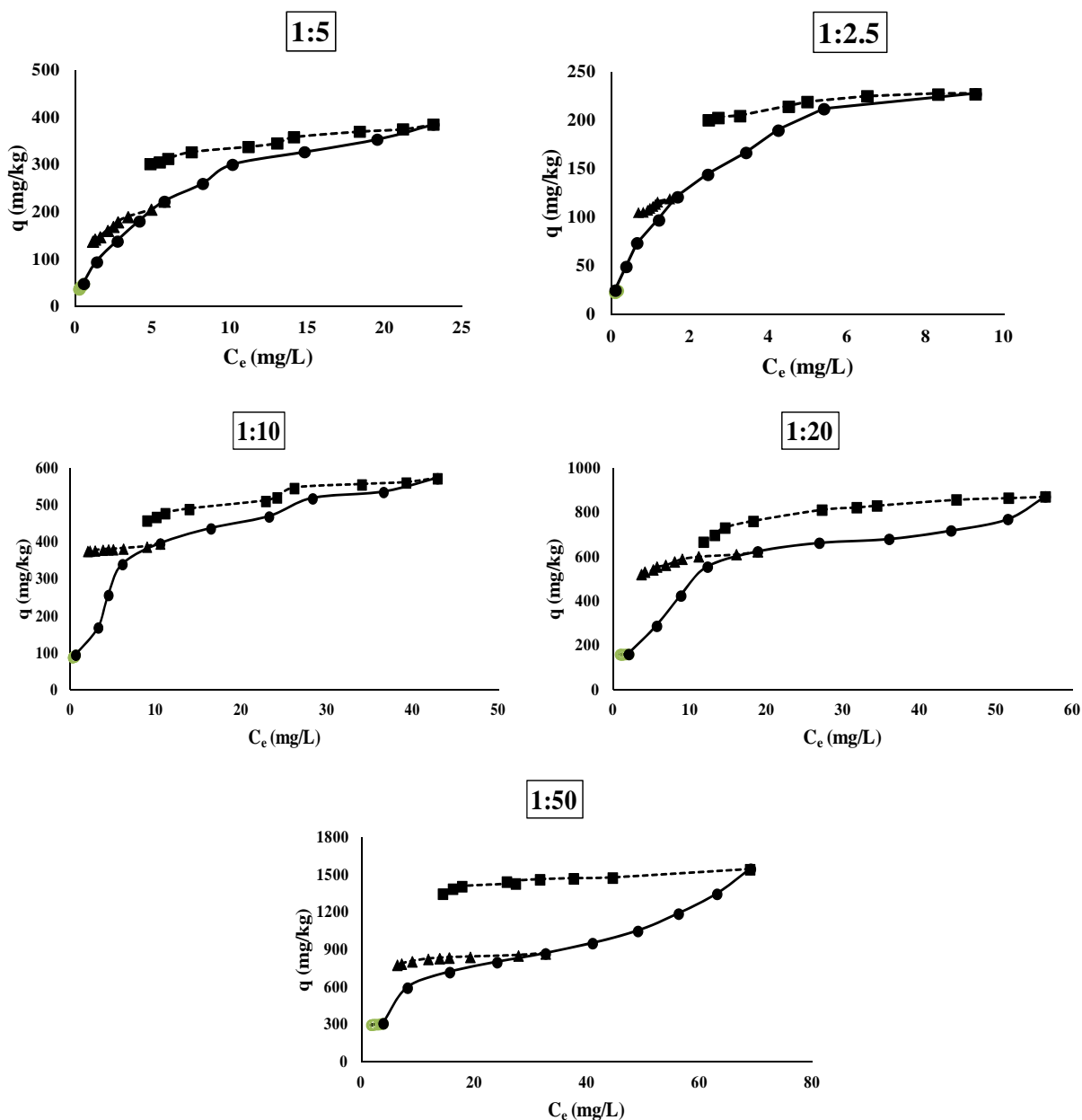
مشاهده می‌شود که شدت واجذب و شدت کاهش غلظت Zn واجذب شده نیز وابسته به نسبت خاک به محلول است و با کاهش این نسبت افزایش می‌یابد. در نسبت خاک به محلول ۱:۲۰ امکان دارد که واکنش واجذب قبل از اولین زمان اندازه‌گیری یعنی نیم ساعت انجام گرفته و بعد از آن عمل جذب اتفاق افتاده است. در دومین زمان اندازه‌گیری یعنی ۲ ساعت هنوز غلظت Zn بیشتر از مرحله جذب است ولی در ۱۸ ساعت که سومین زمان اندازه‌گیری است، غلظت تعادلی منفی شده است که نشان دهنده جذب Zn باقیمانده از مرحله جذب می‌باشد. در نسبت خاک به محلول ۱:۵۰ حالت فوق تشدید شده است یعنی نه تنها واجذب مشاهده نمی‌شود بلکه جذب با چنان شدت بالایی انجام شده است که Zn باقیمانده از مرحله جذب را نیز در بر گرفته است. بارو (۱۹۸۳) جذب به دنبال واجذب را برای فسفر گزارش کرده است. این محقق علت را چنین بیان می‌کند که در اثر واجذب، غلظت فسفر در مکان‌های سطحی کاهش می‌یابد و به دلیل شیب غلظت به وجود آمده مجدداً جذب انجام می‌شود. لذا، به نظر می‌رسد که در نسبت‌های خاک به محلول ۱:۲/۵، ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۱۰۰ روند مشابهی وجود دارد که با تفسیر فوق قابل توضیح است. ولی در مورد نسبت خاک به محلول ۱:۲۰ و به ویژه ۱:۵۰ روند متفاوتی وجود دارد که می‌تواند ناشی از عدم برقراری کامل تعادل در مرحله جذب Zn باشد. واجذب منفی مربوط به نسبت خاک به محلول ۱:۵۰ در شکل ۵ را می‌توان چنین توجیه کرد که چون در این نسبت خاک به



شکل ۶- تغییرات زمانی غلظت Zn واجذب شده در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و نسبت‌های مختلف خاک به محلول.

کاهش یابد (سینگ و همکاران ۲۰۰۶). این توجیه زمانی صحیح است که جذب Zn فقط با مکانیسم جذب سطحی انجام پذیرد، ولی از آنجایی که با افزایش غلظت Zn احتمال رسوب کردن آن افزایش می‌یابد، لذا میزان کمتری از آن واجذب می‌گردد.

دیگر با کاهش تعداد مکان‌های جذب کننده در واحد حجم محلول بارگذاری Zn به صورت رسوب سطحی افزایش یافته و لذا میزان واجذب کاهش می‌یابد. به علاوه، با افزایش مقدار Zn جذب شده نیز پسماند افزایش می‌یابد. Zn پس از پر کردن مکان‌های با میل پیوندی زیاد، مکان‌هایی را اشغال می‌کند که تمایل نسبتاً کمتری به Zn دارند و لذا به نظر می‌رسد که باید پسماند



شکل ۷ - همدماهای جذب - واجذب Zn در نسبت‌های مختلف خاک به محلول.

جدول ۴- ضرایب تعیین، خطای معیار و ثابت‌های برازش معادله فروندلیچ به همدمای واجذب Zn در سه غلظت اولیه در نسبت‌های مختلف خاک به محلول.

غلظت اولیه در همدمای جذب برای آغاز واجذب (mg/L)				نسبت خاک به محلول
۱۰۰	۵۰	۱۰	ثابت‌های معادله	
۰/۱۰۴۲	۰/۱۹۱۶	۰/۱۳۲۵	β	۱:۲/۵
۱۸۲/۷۲	۱۰۹	۳۰/۹۳۵	$K_f (mg^{(1-\beta)} L^\beta / kg)$	
۰/۹۵۸	۰/۹۵۴	۰/۴۳۱	r^2	
۳/۹۸۶	۱/۳۸۷	۰/۱۴۲	SE	
۰/۱۵۱۹	۰/۳۹۳۶	۰/۳۱۶	β	۱:۵
۲۳۶/۶۶	۱۳۰/۴۳	۵۷/۷۵۹	K_f	
۰/۹۸۹	۰/۹۹۲	۰/۹۹۰	r^2	
۵/۶۳۴	۵/۰۴۸	۰/۵۵۴	SE	
۰/۱۳۸	۰/۰۲۷	۰/۰۰۶	β	۱:۱۰
۳۳۹/۰۶	۳۶۵/۲۲	۹۳/۷۴۷	K_f	
۰/۹۷۶	۰/۸۳۸	۰/۶۶۲	r^2	
۹/۵۸۲	۱/۶۷۷	۱/۲۰۷	SE	
۰/۱۶۰۱	۰/۱۰۹۵	۰/۰۰۸	β	۱:۲۰
۴۶۶/۴۸	۴۵۵/۴۶	۱۵۸/۴۱	K_f	
۰/۹۵۱	۰/۹۷۳	۰/۵۳۲	r^2	
۲۸/۴۳۷	۱۲/۸۲۱	۰/۳۶۷	SE	
۰/۰۷۵۵	۰/۰۶۱۷	۰/۰۳۹۲	β	۱:۵۰
۱۱۱۸/۸	۶۹۸/۴۷	۲۸۷/۸۱	K_f	
۰/۹۵۸	۰/۹۵۲	۰/۸۳۷	r^2	
۲۰/۶۰۱	۱۲/۲۴۸	۱/۱۹۶	SE	

جدول ۵ - مقادیر شاخص پسماند (HI) در غلظت‌های اولیه و نسبت‌های خاک به محلول مختلف.

غلظت اولیه در همدمای جذب برای آغاز واجذب (mg/L)			
۱۰۰	۵۰	۱۰	نسبت خاک به محلول
۲/۱۴۷	۱/۲۸۱	۰/۳۶۳	۱:۲/۵
۳/۰۸۹	۱/۷۰۳	۰/۷۵۴	۱:۵
۲/۷۵۸	۲/۹۷۱	۰/۷۶۳	۱:۱۰
۳/۴۵۰	۳/۳۶۹	۱/۱۷۱	۱:۲۰
۶/۲۰۶	۳/۸۷۴	۱/۵۹۶	۱:۵۰

نتیجه گیری کلی

شدت افزایش و ثابت انرژی جذب (K) آن به شدت کاهش یافت. همچنین، با کاهش این نسبت پسماند در همدمای جذب-واجذب افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد با کاهش نسبت خاک به محلول احتمال رسوب Zn در سطح ذرات خاک افزایش یافته و لذا همدمای جذب از حالت آرمانی که غالباً همدمای جذب سطحی نامیده می‌شوند خارج می‌شوند.

نتایج نشان می‌دهد که با کاهش نسبت خاک به محلول مقدار جذب Zn در واحد جرم خاک افزایش می‌یابد. به علاوه، با کاهش این نسبت شکل همدمای جذب نیز از نوع L به نوع H تغییر می‌کند. برازش معادله لنگمویر به داده‌های جذبی نشان داد که با کاهش نسبت خاک به محلول ثابت حداکثر جذب (b) این معادله به

منابع مورد استفاده

- Alloway BJ, Jackson AP, and Morgan H, 1990. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. *Sci Total Environ* 91: 223-236.
- Anonymous, 1993. Soil Survey Manual. Chapter 3, Selected Chemical Properties. Soil Survey Division Staff. Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18.
- Anonymous, 1999. Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , values. EPA402-R-99-004A. Volume 1: The K_d model of measurement and application of chemical reaction codes. USEPA, Washington, DC.
- Anonymous, 2000. Guidelines for the testing of the chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method. Available at: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Testing-Methods/ANNEXV/C18web2001.pdf>. Paris. 7-6-0009. Accessed on 08/20/09.
- Anonymous, 2008. Fate, transport and Transformation Test Guidelines. Office of Pollution Prevention and Toxics (OPPTS) 835.1230, adsorption/desorption (batch equilibrium). United States Environmental Protection Agency. prevention, pesticides and toxic substances (7101). EPA 712-C-08-009.
- Bao Y, Zhou Q, Wan Y, Yu Q and Xie X, 2010. Effects of soil/solution ratios and cation types on adsorption and desorption of tetracycline in soils. *Soil Sci Soc Am J* 74 :1553-1561.
- Barriuso E, Laird DA, Koskinen WC, and Dowdy RH, 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci Soc Am J* 58:1632-1638.
- Barrow NJ, 1983. On the reversibility of phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science* 34: 751-758.
- Barrow NJ, and Shaw TC, 1979. Effects of solution: soil ratio and vigor of shaking on the rate of phosphate adsorption by soil. *J Soil Sci* 30: 67-76.
- Cajuste LJ, Carrillo-Gonzalez R, Laird RJ, and Cajuste L, Jr, 1996. Adsorption of lead and cadmium by some volcanic ash soils. *J of Environmental Sci and Health* 31(2):339-354.
- Catlett MK, Heil DM, Lindsay WL, and Ebinger MH, 2002. Soil chemical properties controlling Zn^{2+} activity in 18 Colorado soils. *Soil Sci Soc Am J* 66: 1182-1189.
- Di Toro DM, Mahong JD, Kirchgraber PR, O'Byrne AL, Pasquale LR, and Piccirilli DC, 1986. Effects of nonreversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metal sorption. *Environ Sci Technol* 20: 55-61.
- Elrashidi MA, and O'Conner GA, 1982. Influence of solution composition on sorption of Zn by soils. *Soil Sci Soc Am J* 46: 1153-1158.
- Fotovat A, Naidu R, and Summer ME, 1997. Water:soil ratio influences aqueous phase chemistry of indigenous copper and zinc in soils. *Aust J Soil Res* 35: 687-709.
- Garcia-Miragaya J, Cardenas R, and Page AL, 1986. Surface loading effect on Cd and Zn sorption by kaolinite and montmorillonite from low concentration solutions. *Water, Air, Soil Pollut* 27: 181-190.
- Gee GW, and Or D, 2002. Particle size analysis. Pp. 255-293. In: Dane JH and Topp GC (eds). *Methods of Soil Analysis, Part 4*. Soil Sci Soc of Am, Madison, WI.
- Giles CH, D'Silva AP, Easton IA, 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part II: Experimental interpretation. *J Colloid & Interface Sci.* 47: 766-778.
- Goldberg S, and Foster HF, 1998. Factors affecting molybdenum adsorption by soil and minerals. *Soil Sci* 163: 109-114.
- Griffin RA and Au AK, 1977. Lead adsorption by montmorillonite using a competitive Langmuir equation. *Soil Sci Soc Am J* 41: 880-882.
- Griffin RA, and Jurinak JJ, 1973. The interaction of phosphate with calcite. *Soil Sci Soc Am Proc* 37: 847-850.
- Harter RD, and Naidu R, 2001. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Sci Soc Am J* 65: 597-612.
- Henderickson LL, and Corey RB, 1981. Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. *Soil Sci* 131: 163-171.
- Hope GD, and Syers JK, 1976. Effects of solution: soil ratio on phosphate sorption by soils. *J Soil Sci* 27: 301-306.
- Jackson ML, 1958. *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall, Inc.
- Jacquat O, Voegelin A, Villard A, Marcus MA, Kretschmar R, 2008. Formation of Zn-rich Phyllosilicate, Zn-layered Double Hydroxide and Hydrozincite in Contaminated Calcareous Soils. Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Levine IN, 2001. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill. London.
- Lindsay WL, and Norwell WA, 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci Soc Am J* 42: 421-428.
- Manceau A, Lanson B, Schlegel ML, Harge JC, Musso M, Eybert-Berard L, Hazemann J L, Chateigner D, and Lambelle GM, 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am J Sci* 300: 289-343.
- Mazzieri F, 2012. Assessment of heavy metals retention in GCLs by column and batch tests. Pp. 3447-3456. *GeoCongress*. March 25-29. Oakland, California, United States.

- Nehls GT, 2006. Water and heavy metal fluxes in Paved Urban Soils. A PhD thesis in Technical University (Berlin), Germany.
- Nelson DW, and Sommers LE, 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Pp. 539–580. In Page AL et al (ed). Methods of soil Analysis, Part 2. Soil Sci Soc of Am, Madison, WI.
- Phillipi JM, Loganathan VA, McIndoe MJ, Barnett MO, Clement TP, Roden EE, 2007. Theoretical solid/solution ratio effects on adsorption and transport: uranium (VI) and carbonate. *Soil Sci Soc Am J* 71: 329-335.
- Reeder RJ, Lamble GM, and Northrup PA, 1999. XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Ba^{2+} trace elements. *Am Mineral* 84: 1049-1060.
- Reynolds B, 1982. Preliminary Studies on the Laboratory Simulation of Nutrient Transfers within a Podzol Soil. Institute of Terrestrial Ecology, Bangor Research Station, Penrhos Road, Gwynedd, Great Britain.
- Richards LA, 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. Agriculture. Handbook No. 60. U.S.D.A., Washington D.C.
- Richards S, 2004. Production and assessment of modified clay for organic contaminant containment. A Ph.D thesis in the University of Monash, Clayton, Victoria, Australia.
- Roy WR, Krapac IG, Chou SF J and Griffin RA, 1992. Technical Resource Document-Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. EPA/530/SW-87/O06-F. Washington, United States Environmental Protection Agency.
- Saeed M, and Fox RL, 1977. Relations between suspension pH and zinc solubility in acid and calcareous soils. *Soil Sci* 124: 199-204.
- Singh D, McLaren RG, and Cameron KC, 2006. Zinc sorption-desorption by soils: Effect of concentration and length of contact period. *Geoderma* 137: 117-125.
- Serne RJ and Relyea JF, 1982. The status of radionuclide sorption-desorption studies performed by the WRIT Program. PNL-3997, prepared for U.S. Dept. Pacific Northwest Laboratory.
- Shuman LM, 1975. The effects of soil properties on zinc adsorption by soils. *Soil Sci Soc Am Proc* 39: 454-458.
- Sparks DL, 1994. Environmental Soil Chemistry. Academic Press. New York.
- Sposito GL, Lund J, and Chang AC, 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn and Pb in solid phases. *Soil Sci Soc Am J* 46: 260-265.
- Tan TC, and Teo WK, 1987. Combined effect of carbon dosage and initial adsorbate concentration on the adsorption isotherm of heavy metals on activated carbon. *Water Res* 21: 1183-1188.
- Tiwari RP, Bala Ramudha P, Srivastava RK, and Gupta MK, 2007. Sorption and desorption studies of metallic zinc on an alluvial soil. *Iran J Environ Health Sci Eng* 3: 139-146.